Th. Schmidt Sohn

Dieser Band enthält:

12 verschiedene chemische Abhandlungen

von H. Ritthausen.

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

88063
2/6/08

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

# Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

Dr. **H. Ritthausen,**

Prof. an der landwirthschaftlichen Akademie zu Waldau.

Herr v. Bibra theilt in seinem ausgezeichneten Buche: „die Getreidearten und das Brot“ (Nürnberg 1860) zahlreiche neue Untersuchungen über die Bestandtheile des Klebers mit (p. 146—157).

Derselbe unterscheidet ausser dem Pflanzenfibrin und Pflanzenleim (Glutin nach Dumas und Cahours*)) eine dritte Proteïnsubstanz, welche in der Zusammensetzung wie in einigen äusseren Eigenschaften dem Caseïn sehr ähnlich, von ihm, wie von Dumas und Cahours*) Caseïn benannt ist und als identisch mit dem von de Saussure und Berzelius untersuchten Mucin angesehen wird.

Aus der weingeistigen Abkochung des Klebers scheidet sich beim Erkalten, mitunter erst, nachdem sie durch Abdestilliren von Weingeist zuvor concentrirt worden ist, das Caseïn ab als weisse, zähe und schleimige Masse, welche am Boden des Gefässes anhaftet und sich von der überstehenden klaren Lösung des Leims leicht mittelst Abgiessen der letzteren trennen lässt, nach dem Trocknen und Auskochen mit Aether, zur Entfernung des Fettes, als eine im Ansehen dem Pflanzenleim ähnliche Substanz erhalten wird. Durch Eindampfen der vom Caseïn abgegossenen klaren Flüssigkeit gewinnt man den Pflanzenleim, der von Alkohol befreit meist dunkelgelb und firnissartig, mit Aether übergossen heller wird und als elastische lederartige Masse sich darstellt, dann in kleine Stücke zerschnitten und mit Aether digerirt, als hellgelbe, ziemlich spröde Substanz verbleibt.

Noch längere Zeit vor der Veröffentlichung der v. Bibra'schen Untersuchungen, im Sommer 1859, hatte ich,

*) Dies. Journ. XXVIII, 427.

durch einige von dem bis dahin Bekannten etwas abweichende Beobachtungen veranlasst, mit Versuchen über Darstellung und Trennung der Bestandtheile des Klebers begonnen; unter Benutzung der von v. Bibra gemachten Beobachtungen arbeitete ich später weiter und theile im Folgenden mehrere der bis jetzt erlangten Resultate mit.

*Gewinnung des Klebers.*

Gleich v. Bibra fand ich, dass der Kleber aus dem mit Wasser zum steifen Teig angerührten Weizenmehl sehr leicht durch Auswaschen zu gewinnen ist, wenn man den Teig 1—2 Stunden stehen lässt, oder so lange, bis er sehr zähe geworden ist, und lang ausgezogen werden kann. Das Auswaschen der Stärke mit destillirtem Wasser setzte ich fort, bis das ablaufende Wasser nur wenig getrübt erschien. Durch kräftiges Kneten, häufiges Zerreissen und Pressen der zuletzt sehr zähen Klebermasse unter dem Wasserstrahl liess sich die Stärke bis auf sehr unbedeutende Mengen entfernen, niemals aber vollständig, wie lange ich auch das Waschen fortsetzen mochte. Da sich zeigte, dass die Menge der in Form sehr feiner Flöckchen mit fortgerissenen Klebertheilchen im Verhältniss zur Stärke zuletzt sehr gross ist, so betrachtete ich den Kleber für genügend gereinigt, wenn das nur wenig trübe Waschwasser nach einigem Stehen einen dünnen häutigen Absatz gab, der sich mit Jodlösung nur schwach bläulich oder violett färbte. Die Darstellung des Klebers in der angegebenen Reinheit aus 3—400 Grm. Mehl erforderte circa ¾ Stunde; im Durchschnitt erhielt ich 28,1 p.C. wasserhaltige Substanz oder bei dem Wassergehalt derselben von 72,5 p.C. 7,7 p.C. trocknen Kleber.

*Scheidung des Klebers in seine näheren Bestandtheile.*

Kochender Weingeist löst wie bekannt Caseïn (Mucin), Pflanzenleim (Glutin), die Fette und geringe Mengen mit diesen Stoffen verbundener Salze, Pflanzenfibrin ist darin unlöslich.

Der Kleber wurde immer sofort nach der Darstellung*) in kleine Stücke zerrissen, in kalten 80—85 p.C. Weingeist eingetragen, einige Stunden damit stehen gelassen und dann der Weingeist zum Sieden erhitzt; nach etwa ½stündiger Einwirkung goss man die Lösung ab (oder filtrirte, wenn sich Klebertheilchen losgelöst hatten, durch Leinen) und kochte den Rückstand noch 3 bis 4 Mal mit frischem 75proc. Weingeist aus, wonach durch neue Mengen nur sehr wenig noch gelöst wurde. Die vereinigten Lösungen zeigten sich nach dem Erkalten stark getrübt, scheiden jedoch meist nur bei sehr beträchtlicher Abkühlung im Winter etwas Caseïn ab; sie wurden durch Abdestilliren von Alkohol bis zur Hälfte oder noch weiter concentrirt, worauf sie abgekühlt beträchtliche Fällungen einer schleimig-flockigen mit gelbem Fett gemengten Substanz gaben. Häufig wiederholtes Aufrühren des Ausgeschiedenen in der überstehenden, bisweilen noch trüben Flüssigkeit, bewirkte in der Regel bald vollständige Klärung, so dass die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte.

Weingeist von 50 p.C. (0,9335 spec. Gew.), löst in der Wärme Caseïn und Leim mit grösster Leichtigkeit, Caseïn wenigstens in viel grösserer Menge als 75 oder 80 p.C. Weingeist; wandte man daher solchen zum Auflösen an, so gab die erste Abkochung nach dem Erkalten immer eine namhafte Fällung von Caseïn. Weil aber der Kleber darin sehr aufquillt und erweicht, in Folge dessen sich leicht feine Theilchen davon loslösen, wandte ich meist nur den stärkeren Weingeist an, in welchem keine bedeutende Aufquellung stattfindet.

Der Pflanzenleim löst sich in kaltem Alkohol von 80 p.C. ziemlich leicht auf. Bei Verarbeitung grösserer Mengen Kleber liess ich das Lösungsmittel zuvor bei ge-

*) v. Bibra empfiehlt (a. a. O. p. 146) den Kleber vor der Behandlung mit Weingeist einige Stunden stehen zu lassen; derselbe zieht sich dann etwas zusammen, Wasser tritt aus und die Oberfläche färbt sich dunkler. Ich halte diess Verfahren insofern für nachtheilig, als die eintretende dunklere Färbung von Einfluss sein muss auf die Farbe der darzustellenden Producte, die ich immer fast vollkommen farblos erhalten habe.

wöhnlicher Temperatur 24—30 Stunden darauf einwirken und gewann aus der abgegossenen Lösung einen grossen Theil Glutin, das jedoch nicht rein, sondern ausser mit Fett auch mit Caseïn, welches sich in geringer Menge mit auflöst, gemischt ist.

Bei den ersten nur mit kleinen Quantitäten Kleber angestellten Versuchen löste ich den nach der Methode von de Saussure und Berzelius dargestellten Leim (der ein Gemenge ist von Fett, Leim und Mucin) in kochendem 84proc. Weingeist, setzte dann zur heissen Lösung, die meist nicht vollkommen klar war, absoluten Alkohol bis zur Bildung eines käsig-flockigen weissen Niederschlags, den man leicht abfiltriren konnte. Dieser Niederschlag ist Caseïn; Leim und Fett bleiben gelöst und scheiden sich beim Erkalten, die Flüssigkeit milchig trübend, theilweise aus. Da indess die Abscheidung des Caseïns nach diesem Verfahren nicht immer recht glücken wollte, wandte ich es später nicht weiter an.

Die vom ausgeschiedenen Caseïn abgegossene oder abfiltrirte klare Flüssigkeit behandelte ich ähnlich wie v. Bibra; der Alkohol wurde aus einer kleinen ins Wasserbad einzusetzenden Blase von Zinn fast vollständig abdestillirt, der Rest der Flüssigkeit kochend heiss in ein Becherglas gegossen und abgekühlt. Wenn die Temperatur so weit herabgegangen war, dass die Masse kaum noch lauwarm sich anfühlte, fand man einen grossen Theil Leim abgeschieden, erhielt aber, goss man das Gelöste jetzt ab und liess dann vollständig erkalten, eine weitere Ausscheidung von fast ganz reinem, nur mit wenig Fett und Spuren von Caseïn gemengten Pflanzenleim. Die erste Fällung enthielt noch viel von diesen Substanzen, ist schleimig-flockig, undurchsichtig und von gelblich-weisser Farbe; die letzte Fällung ist klar, durchsichtig, firnissartig und fadenziehend.

Die nach der letzten Ausscheidung verbleibende Flüssigkeit giebt im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft noch einen namhaften Rückstand; während des Eindampfens tritt starke Bräunung ein und entwickelt sich in hohem Grade der Geruch frisch aus dem Backofen kommenden

Brotes. Die trockne Masse löst sich in kaltem und heissem Wasser unter Zurücklassung gelblicher Flocken leicht wieder auf, giebt die Reactionen auf Stickstoff und Schwefel, reducirt aus Fehling'scher Kupferlösung oder auch aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, bei anhaltendem Kochen Kupferoxydul und wird in concentrirter Lösung durch absoluten Alkohol in weissen Flocken gefällt. Eine ähnliche Masse gewinnt man bei der Darstellung des Pflanzenleims nach dem Verfahren von de Saussure aus der restirenden Flüssigkeit; de Saussure hielt sie für eine reine und eigenthümliche Substanz, legte ihr den Namen *Mucin* bei und schrieb ihr die Fähigkeit, Stärke in Zucker umzuwandeln, zu*); Berzelius jedoch erkannte sie als ein Gemenge von Pflanzenleim und Gummi**). Die angeführten Reactionen sprechen für ein *Gemenge* von *Pflanzenleim* und *Dextrin*; die Anwesenheit einer dem Gummi vergleichbaren Materie wird darum wahrscheinlich, weil auch nach längerem Kochen mit Kupferlösung und Kali blaue Flocken verbleiben. Bei wiederholtem Auflösen und Trocknen wird immer Pflanzenleim abgeschieden, während die Reductionsfähigkeit für Kupferlösung zunimmt. Dextrin und die gummiartige Substanz bilden sich aus dem im Kleber verbliebenen Rest von Stärke unter dem Einfluss des Pflanzenleims.

v. Bibra dampfte die vom Caseïn abgegossene klare Flüssigkeit ohne Weiteres bis zur Trockne, kochte den Rückstand mit Aether aus und nahm das so erhaltene Product für *reinen Pflanzenleim*. Da sich das Caseïn jedoch nur unvollständig abscheidet, bisweilen beträchtliche Mengen desselben in Lösung bleiben, da Dextrin und Gummi, sei es auch in kleinen Quantitäten, in der Flüssigkeit enthalten sind, so stellt das fettfreie Endproduct einen noch ziemlich *unreinen Leim* dar.

Die in beschriebener Weise gewonnenen Ausscheidungen von Caseïn und Pflanzenleim sind sehr wasserhaltig; es lag nahe zu vermuthen, dass sie in diesem Zustande be-

*) Löwig, Chemie der organ. Verbindungen. Bd. I, p. 528.
**) v. Bibra, die Getreidearten etc., p. 152.

hufs der Trocknung längere Zeit hindurch erhitzt, sehr wesentliche Veränderungen erleiden möchten, da sie nach dem Trocknen in der Wärme gewöhnlich *hornartige, mehr* oder *weniger gefärbte Massen* bilden, von *anderen Löslichkeitsverhältnissen* als *die der wasserhaltigen Substanzen.* Nachdem ich gefunden hatte, dass Caseïn und Leim in absolutem Alkohol unlöslich sind, und die ursprünglichen Löslichkeitsverhältnisse durch Behandlung damit in der Kälte nicht geändert werden, wandte ich ihn als *wasserentziehendes* Mittel an. Die wasserhaltigen Präcipitate wurden mit viel absolutem Alkohol übergossen, darin wiederholt aufgerührt, um sie möglichst zu zertheilen, und blieben dann zunächst durch etwa 24 Stunden der Einwirkung desselben ausgesetzt. Der Alkohol färbt sich durch aufgelöstes Fett gelb, trübt sich beim Durchkneten mit den Substanzen milchig von fein zertheiltem Glutin, und löst, durch aufgenommenes Wasser verdünnt, von diesem sowohl als von Caseïn etwas auf; die *anfänglich schleimigen* oder *schleimig-flockigen* Massen *ziehen sich zusammen, erhärten* langsam, werden völlig undurchsichtig und *entfärben sich fast vollständig.* Den milchig getrübten Alkohol goss ich nach etwa 24 Stunden ab und ersetzte ihn wiederholt durch frische Mengen (die sich in der Regel nicht mehr trüben), bis die Substanz sich gleichmässig erkaltet und von durchaus gleichmässigem Ansehen zeigte. Man digerirte hiernach mit Aether, bis dieser nichts mehr löste, wusch den Aether durch absoluten Alkohol fort und trocknete dann in kleinen Quantitäten in der Leere über Schwefelsäure. Der Pflanzenleim haftet nach völligem Erhärten zum Theil sehr fest an den Glaswänden; ich löste ihn daher in noch etwas weichem Zustande los und zertheilte ihn, um die Wirkung des Alkohol zu beschleunigen, in möglichst kleine Stücke durch Zerreissen oder nöthigenfalls Schneiden mit dem Messer.

Aus dem abgegossenen milchig getrübten Alkohol schied sich nach längerer Ruhe caseïnhaltiger Pflanzenleim in feinflockiger Gestalt ab, von dem sich die überstehende fast klare Flüssigkeit durch Abgiessen und zuletzt Filtriren durch feines Leinen leicht trennen liess; weiter behandelt, wie oben angegeben, bildet er nach dem Trocknen in der

Leere eine fast *schneeweisse*, *lockere* Masse von *erdigem* oder *mehligem Ansehen*. Die zum Entwässern benutzten vereinigten Antheile Alkohol, welche noch Substanz gelöst enthalten, destillirte ich bis zu geringem Rückstande, aus welchem nach genügender Abkühlung Caseïn und Leim, ohne das schon Ausgeschiedene vom Gelösten zu trennen, durch Zusatz von viel Aether gefällt wurden, während die Fette in Lösung blieben; das gefällte weisse, feinflockige, fast körnige Gemisch ward vollständig entfettet, dann wie oben getrocknet, und hatte nun ganz das Ansehen der eben erwähnten Masse.

Das beschriebene Verfahren zur Entwässerung wandte ich auch auf *Caseïn* aus Milch, nach der Bopp'schen Methode dargestellt, an; ich erhielt so das Caseïn in einer, wie ich glaube, bis jetzt *nicht* bekannten Form: als *pulvrige* oder *lose*, *leicht zerreibliche Flocken bildende* Masse von *mehligem* oder *erdigem* Ansehen, vollkommen weiss, leicht löslich in kohlensaurem Natron etc. In gewöhnlicher Weise getrocknet bildet es, wie bekannt, eine durchscheinende dem arabischen Gummi ähnliche Substanz.

Das unlösliche Pflanzenfibrin kann, gröblich zerrieben, in gleicher Weise getrocknet werden und erscheint dann *nicht hornartig-durchscheinend*, sondern *krümlich*, *undurchsichtig*, von *erdigem* Ansehen und *graulich-weisser* Farbe.

*Darstellung und Eigenschaften von reinem Mucin oder Caseïn.*

Mucin oder Caseïn kann leicht in reinem Zustande erhalten werden. Das nach oben gewonnene unreine Product (erste Fällung) löste ich, nachdem es von Fett befreit und getrocknet war, in 50 p.C. Weingeit auf, filtrirte heiss durch feines Leinen- oder Baumwollenzeug, liess erkalten und rührte das darnach wieder ausgeschiedene Caseïn, um es zu zertheilen und die trübe Flüssigkeit schneller zu klären, häufig wieder auf. Die klare Flüssigkeit enthält den beigemengten Leim und nur wenig Caseïn gelöst. Das Präcipitat bildet eine *durchscheinend schleimig-flockige*, *nicht ganz farblose* Masse. In stärkerem Weingeist gelöst fällt Caseïn durch Erkaltung als weisse, fast käsig-flockige zusammenhängende Materie. Aehnlich wird es aus concentrirter

heisser Lösung in verdünntem Weingeist durch absoluten Alkohol gefällt. Alle diese mehr oder weniger schleimigen Niederschläge liefern, nach dem beschriebenen Verfahren entwässert und getrocknet, das *Caseïn* von *weisser in Grau hinüberspielender Farbe*, *krümlich*, *leicht zerreiblich* und von *erdigem* (oder *mehligem*) Ansehen. Im Hydratzustande zeigt es sich stark klebend, aber nicht fadenziehend.

Das in heissem Weingeist *leicht lösliche Caseïn*, von dem sich beträchtliche Mengen auch in verdünnter Essigsäure in der Kälte und Wärme auflösen, geht in eine unter verschiedenen Umständen in eine *unlösliche* vom Pflanzenfibrin kaum zu unterscheidende Modification über. Bevor ich diese Eigenschaft kannte, stellte ich mannichfaltige Versuche zur vollständigen Scheidung des Caseïns von Fibrin an, da ich die bei wiederholtem Auflösen verbleibenden unlöslichen Flocken für Fibrin halten musste. Einige der bei diesen Versuchen erhaltenen Producte habe ich analysirt, wesshalb Folgendes darüber Erwähnung finden mag:

Caseïn wurde mit sehr verdünnter Essigsäure im Wasserbade digerirt, die verhältnissmässig grosse Menge des Unlöslichen abfiltrirt und die klare Lösung so lange mit Ammoniak versetzt, als ein *weisser*, *käsig-flockiger Niederschlag* erfolgte; noch *lange vor der Sättigung der Essigsäure* zeigte sich *die Fällung vollendet*. Der Niederschlag hat, nach dem Abgiessen der essigsauren Flüssigkeit zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit absolutem Alkohol behandelt und in der Leere getrocknet, alle äusseren Eigenschaften und die Zusammensetzung des Caseïns, ist aber in verdünntem Weingeist beinahe unlöslich. Einen anderen Theil Caseïn löste ich in verdünntem Weingeist unter Zusatz von etwas Ammoniak; der nicht lösliche Theil wurde abfiltrirt*), das Filtrat bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks im Wasserbade erhitzt; man fand danach das Caseïn auf dem Rest

*) Concentrirte Lösungen von Caseïn sind selbst durch feines Leinen meist schwer zu filtriren, weil sich die Filter bald verstopfen; ich versuchte daher wiederholt zu decantiren. Da sich die unlöslichen Theile in der Regel bald am Boden des Glases sammeln, noch bevor die Ausscheidung des Caseïns erfolgt, so kann das Filtriren bisweilen umgangen werden.

der Flüssigkeit als durchsichtige, ziemlich cohärente, dicke Haut fast vollständig abgesondert. Die Haut schrumpfte in absolutem Alkohol stark zusammen, lieferte aber, abgesehen von der Form, ein Product mit allen übrigen äusseren Eigenschaften und von der Zusammensetzung des Caseïns; die ursprüngliche leichte Löslichkeit in verdünntem Weingeist hatte die Masse ebenfalls verloren.

Wasser löst Caseïn weder in der Kälte noch in der Wärme, verwandelt es aber nach *längerer Berührung in der Kälte allmählich, in der Kochhitze sehr bald* in die *unlösliche* Modification, in welcher verdünnter Weingeist und verdünnte Essigsäure ohne alle Einwirkung sind; lange dauernde Berührung mit sehr wässrigem Weingeiste, wiederholtes Auflösen in solchem, Trocknen des Hydrates in der Wärme, vielleicht auch verlängerte Einwirkung von absolutem Alkohol, führen diese Umwandlung ebenfalls herbei. Zufolge dieser Umstände hat es mir bis jetzt nicht gelingen wollen, ein Präparat von reinem Caseïn darzustellen, das sich im Weingeist ohne allen Rückstand auflöst. Ein Gemenge von Caseïn und Leim, das im gewässerten Zustande 106 Grm. wog, trocknete ich zur Gewinnung reinen Pflanzenleims, nachdem es über eine Woche mit kaltem sehr verdünntem Weingeist in Berührung war, im Wasserbade; die weissliche, flockige Masse, sehr zähe und klebend, bedeckt und untermengt von durchsichtigem sehr klebrigem und etwas bräunlichem Schleim, schmolz in der Wärme zunächst zu einem gleichmässig bräunlichen, klaren und zähen Schleim, und war nach 27stündigem Trocknen in eine gelbbräunliche hornartige Substanz verwandelt, die 46,11 Grm. wog. Weingeist und verdünnte Essigsäure lösten daraus nur Leim, die ungelöste Substanz, Caseïn, quoll sehr bedeutend auf, ohne sich im Geringsten zu lösen. Ein anderer Theil des Gemenges von Caseïn und Leim, das eben so lange mit sehr verdünntem Weingeist in Berührung gewesen war, löste sich, nach meiner Weise von Fett und Wasser befreit, in Weingeist leicht und vollständig wieder auf; das durch Erkaltung gefällte Caseïn ballte sich jedoch in absolutem Alkohol zu einem zähen Klumpen zusammen, anstatt eine krümliche, leicht zertheilbare Masse zu bilden,

war nach vollständigem Entwässern zäh und hart, und löste sich jetzt in Weingeist nur zum kleinen Theil wieder auf.

Aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak (auch Kali oder Natron) gefälltes Caseïn verwandelte sich beim Waschen mit Wasser zu einer schleimigen durchsichtigen Masse von schwach gelblich-grauer Farbe und behielt diese Beschaffenheit auch nach Zusatz von etwas Alkohol; vermehrter Zusatz von Alkohol führte sie in die käsig-flockige Form über von weisser, etwas grauer Farbe.

Wird entwässertes Caseïn, noch mit Alkohol durchtränkt, feuchter Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in eine farblose, vollkommen klare durchsichtige gallertähnliche Masse — wahrscheinlich durch Anziehung von Wasser — und trocknet zuletzt zu einer durchsichtigen, ziemlich harten und spröden, arabischem Gummi ähnlichen Substanz ein. Von gleicher Beschaffenheit wird es erhalten, wenn man eine weingeistige Lösung zur Trockne verdampft oder entwässertes Caseïn mit Wasser durchtränkt an der Luft oder in der Wärme trocknet.

Die stark saure Flüssigkeit, welche bei der Fällung aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak verbleibt, enthält nachweisbare Mengen phosphorsauren Kalks, und giebt bei Uebersättigung mit Ammoniak einen geringen weissen Niederschlag von Caseïn mit phosphorsaurem Kalk.

*Unlöslich gewordenes Caseïn* gleicht in seinem Verhalten ganz dem Fibrin; in verdünntem Weingeist und in Essigsäure quillt es stark auf und sieht dann etwa wie Kirschgummi aus; bisweilen wurde es als glashelle durchsichtige Gallerte erhalten, die sich an der Luft bald trübte und undurchsichtig weiss ward. Mittelst absoluten Alkohol entwässert gleicht es dem in derselben Weise entwässerten Fibrin.

Von einigen Caseïnpräparaten habe ich Schwefelbestimmungen gemacht. Ich versuchte verschiedene Male die ältere auch von v. Bibra angewandte Bestimmungsmethode, Schmelzen mit Soda und Salpeter, die Resultate blieben indess unsicher und schwankend. Mit besonderem Erfolge benutzte ich die Rühling-Liebig'sche Methode, welche

von Mayer*) bei seinen Untersuchungen der vorzüglichsten Cerealien angewandt worden ist. Reines, vollkommen schwefelfreies Aetzkali würde in hinreichend tiefer Silberschale mit $\frac{1}{20}$ reinem Salpeter bei gelinder Wärme geschmolzen, die gewogene Substanz in kleinen Stücken nach und nach, unter fleissigem Rühren mit einem Silberspatel, hineingeschüttet, hierauf unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen Salpeter (auf 1 Grm. trockner Substanz wurden im Ganzen $2\frac{1}{2}$—3 Grm. Salpeter verwendet) allmählich stärker erhitzt, bis die Gasentwickelung aufhörte und die Schmelze weiss oder gelblich-weiss geworden war. Die Schmelze löste man hiernach in viel Wasser, übersättigte stark mit Salzsäure und fällte die Schwefelsäure nach Zusatz von Chlorbaryum unter länger andauernder Erwärmung im Wasserbade. Den schwefelsauren Baryt digerirte man nach der ersten Wägung wiederholt mit verdünnter heisser Salzsäure und wog dann wieder; es zeigte sich eine Gewichtsverminderung in der Regel von 2—8 Milligrm.

Die neuerdings von Carius**) empfohlene Methode zur Schwefelbestimmung in organischen Körpern hätte ich gern versucht und geprüft, ich musste jedoch aus verschiedenen Gründen davon absehen. Uebrigens halte ich die nach der Rühling-Liebig'schen Methode ausgeführten Bestimmungen für hinreichend genau und zuverlässig.

Die analysirten Präparate sind folgende:

Durch Auflösen in Weingeist und Erkaltung gereinigt 1—3.

Durch Auflösen in Weingeist unter Zusatz von Ammoniak gereinigt, 4.

Aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt, 5.

Die Substanz war vor der Anwendung, um den zurückgebliebenen Alkohol vollständig auszutreiben, noch bei 100° getrocknet.

1) 1,011 Grm. Caseïn, feingepulvert angewendet, gaben 0,073 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0100 S.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 129.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 1—30.

2) 0,961 Grm. Caseïn, feingepulvert angewendet, gaben 0,070 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,0096 S.

3) 0,666 Grm. Caseïn, in kleinen Stücken eingetragen, gaben 0,045 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,00618 S.

4) 0,915 Grm. Caseïn, in kleinen Stücken eingetragen, gaben 0,066 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,00905 S.

5) 0,655 Grm. Caseïn, in kleinen Stücken angewendet, gaben 0,048 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,00658 S.

Diese Zahlen entsprechrn für 100 Th. wasserfreies Caseïn:

1. 2. 3. 4. 5.
0,99, 0,99, 0,93, 0,988, 1,004 p.C. Schwefel, im Mittel 0,98 p.C.

Diess Resultat weicht von den bisher ausgeführten Bestimmungen nicht unerheblich ab; v. Bibra*) fand in Caseïn aus feinem Weizenmehl (1—3), aus grobem Weizenmehl (4—6).

1. 2. 3. 4. 5. 6.
0,68, 0,69, 0,72, 0,66, 0,68, 0,68 p.C.

Mulder**) fand 0,57, 0,62 p.C. Schwefel und berechnet nach seiner Formel 0,72 p.C.

Da ich bei diesen Bestimmungen nichts vernachlässigt habe, was auf die Genauigkeit der Resultate von Einfluss sein kann, so halte ich das Ergebniss für vollkommen zuverlässig. Wenn nicht die Annahme gestellt werden kann, dass diese Substanz mit verschiedenem Gehalt an Schwefel vorkommt, so lassen sich die kleineren Zahlen in v. Bibra's und Mulder's Untersuchungen nur durch die Unsicherheit und Ungenauigkeit der angewandten Methode erklären. Pflanzenleim nach beiden Methoden analysirt gab beim Schmelzen mit $\dot{N}a\ddot{C}$ und Salpeter stets kleinere Zahlen für den Schwefel, als nach der anderen von mir angewandten Methode.

Man wird demnach annehmen müssen, dass sich Caseïn und Pflanzenleim auch *im Schwefelgehalt nicht von einander unterscheiden.*

---

*) A. a. O. p. 155.

**) Dies. Journ. XXXII, 176; v. Bibra, a. a. O. p. 155.

Die Ersetzung des älteren von de Saussure herrührenden Namens der Substanz, *Mucin*, durch *Caseïn* (Dumas und Cahours, v. Bibra) scheint mir nicht völlig gerechtfertigt, insofern (sieht man von der procentischen Zusammensetzung ab) einige Eigenschaften desselben so wesentliche Verschiedenheiten vom Caseïn darthun, dass diese durch verschiedenen Aggregatzustand etc. nicht genügend erklärt werden. Vielleicht wäre der Name *Para-Caseïn* geeigneter, wenn die Bezeichnung Mucin als unpassend aufgegeben werden soll.

*Darstellung und Eigenschaften von reinem Pflanzenleim (Glutin).*

Der Pflanzenleim lässt sich vom Caseïn durch Auflösen in der Wärme und Erkalten nicht vollständig scheiden; es wird hierbei nur der grössere Theil des Caseïns gefällt, eine gewisse Menge bleibt, in Folge der Löslichkeit auch in kaltem Weingeist, beim Leim stets zurück. Berzelius trennte beide, indem er die Gemenge in etwas verdünnter Essigsäure aufquellen liess und dann durch Zusatz von Weingeist den essigsauren Pflanzenleim löste, während Caseïn unlöslich zurückblieb; die essigsaure Lösung giebt, nach Verjagung des Alkohol, mit Ammoniak gefällt, sehr reinen Pflanzenleim. Diess Verfahren ist etwas langwierig und zeitraubend; die Lösung lässt sich bei der schleimigen Beschaffenheit des Unlöslichen nur schwer filtriren; decantiren erfordert, da sich die Flüssigkeit nach dem Aufrühren sehr langsam klärt, ebenfalls viele Zeit. Behandlung mit wässriger Essigsäure allein genügt nicht, da Caseïn darin auflöslich ist. Nachdem ich gefunden hatte, dass Caseïn durch Erhitzen mit Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeit in eine unlösliche Modification übergeht, gelang es mir leicht, reinen Pflanzenleim darzustellen*); ich verdunstete die Lösung des Gemenges im Wasserbade bis zur völligen Trockne, löste dann mittelst Weingeist oder verdünnter

*) v. Bibra beobachtete schon das Auftreten unlöslicher Substanz bei wiederholtem Auflösen von in der Wärme getrocknetem Leim; er erklärt dieselbe aber für in Caseïn umgewandelten Leim, was nicht richtig ist; a. a. O. p. 156.

Essigsäure und gewann den Leim aus weingeistiger Lösung durch Verdunstung des Alkohols, aus essigsaurer durch Fällung mit Ammoniak.

Ein sehr reiner Leim lässt sich indess, wie früher angegeben ist, schon aus den weingeistigen Decocten des Klebers gewinnen, wenn man nach der Fällung des Caseïns den Alkohol abdestillirt, den Rückstand bis auf etwa 25° C. abkühlt, das noch Gelöste abgiesst und für sich vollständig erkalten lässt. Was sich hiernach noch abscheidet ist Leim, der höchst geringe Mengen Caseïn enthält und wenig Fette.

Auf die eine oder andere Art dargestellt, bildet der *reine Leim im Hydratzustande* eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von firnissartiger Consistenz, fadenziehend und seidenglänzend, wenn sie gegen die Wände der Glasgefässe gerieben wird.

Mit absolutem Alkohol und Aether behandelt, dann in der Leere getrocknet, wird sie in eine *gelblichweisse*, *etwas harte* und *spröde Masse* umgewandelt, die *ohne Glanz* ist und *erdiges* (oder *mehliges*) Ansehen zeigt. Die Sustanz lässt sich in diesem Zustande leicht zu feinem Pulver zerreiben, das fast schneeweiss und feinem Weizenmehl sehr ähnlich ist.

Weingeistige Lösung, bis zur Trockne verdampft, liefert den Pflanzenleim als vollkommen durchsichtige, gelblichweisse, in dünnen Blättchen farblose Substanz von einiger Härte und grosser Sprödigkeit (in dieser Form dem thierischen Leim ausserordentlich ähnlich); von gleicher Beschaffenheit kann man ihn aus mit Alkohol und Aether behandelter Masse erhalten, wenn man diese mit Wasser befeuchtet, wobei sie weich, klebrig und dehnbar wird, wiederum trocknet oder den Ueberschuss an Wasser bei Luftwärme verdunsten lässt. Dasselbe Resultat liefert Trocknen des wässrigen Leims in der Leere, es bildet sich dann aber nicht eine zusammenhängende Schicht, sondern eine sehr blasige Masse.

Weingeist von etwa 40—80 p.C. löst wässrigen und wasserfreien Leim mit grosser Leichtigkeit (letztere in der Kälte erst nach längerer Einwirkung) und in grosser Menge in der Kälte und Wärme auf; die Lösung ist *vollkommen*

*klar* und *trübt* sich nicht auch *bei langem Stehen**). Durch absolutem Alkohol, in welchem der Leim unlöslich ist, wird diese Lösung milchig getrübt, ebenso durch Zusatz von viel Wasser; aus der mit Alkohol versetzten Flüssigkeit scheidet er sich nach längerer Zeit in *höchst feiner Zertheilung*, ich möchte sagen *feinkörnig*, mit *blendendweisser Farbe* theilweise wieder ab, eine abgeschiedenem Stärkemehl ähnliche, zusammenhängende Schicht bildend, von welcher die Flüssigkeit leicht vollständig abgegossen werden kann. Diese eigenthümliche Masse zerfliesst an der Luft unter Aufnahme von Wasser bald zu firnissartigem Leim, trocknet unter der Luftpumpe zu einer halbdurchscheinenden, weisslichen, opalartigen Substanz. Aus der mit Wasser versetzten und milchig getrübten Lösung fällt der Leim firnissartig und vollkommen klar. Aether fällt ihn aus der weingeistigen Lösung in weissen Flocken.

Entwässerter, doch noch mit Alkohol durchtränkter Pflanzenleim, verwandelt sich an der Luft (unter Aufnahme von Wasser) bald in eine wasserhelle, durchsichtige Gallerte, die später allmählich zu fester Substanz eintrocknet unter Bewahrung ihrer Durchsichtigkeit. Ein ähnliches Verhalten zeigen die entwässerten Theilchen beim Auflösen in Weingeist oder Essigsäure, indem sie sich, bevor sie sich lösen, in durchsichtige Klümpchen umwandeln.

In *Wasser löst sich* der Leim *beim Erwärmen etwas auf;* die heisse klare Lösung trübt sich schwach nach dem Erkalten und giebt mit *Gerbsäure* oder Galläpfelaufguss einen starken *weissen* Niederschlag; beim Erkalten zeigt sie sich stark blasenbildend und schäumend. Diese Löslichkeit fand ich nirgends besonders aufgeführt. Ob durch anhaltendes Kochen oder Erwärmen mit Wasser theilweise Ueberführung in eine unlösliche Form erfolgt, habe ich sicher noch nicht nachgewiesen; doch ist nach verschiedenen Versuchen solche einigermaassen wahrscheinlich.

Concentrirte und verdünnte *Essigsäure* löst den Leim

*) Ich habe eine solche Lösung über 3 Monate im verschlossenen Glase aufbewahrt, ohne nach dieser Zeit eine Veränderung an ihr wahrzunehmen.

in der Kälte und Wärme leicht und in grosser Menge auf, ohne irgend welche Trübung, doch mit etwas gelblicher Färbung. Alkohol giebt in dieser Lösung keinen Niederschlag, die *ätzenden* und *kohlensauren Alkalien* jedoch *fällen* die gelöste Substanz noch *lange vor Sättigung der Säure beinahe vollständig* aus mit allen im wässrigen Zustande ihr eigenthümlichen Eigenschaften. Die verbleibende saure Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit vollständig klärt, enthält phosphorsauren Kalk nebst geringen Quantitäten Leim in Lösung und giebt mit Ammoniak schwach übersättigt eine nicht beträchtliche Fällung. Die bemerkenswerthe Eigenschaft, aus kaum halb gesättigter Lösung beinahe vollständig gefällt zu werden, hängt wohl mit der Unlöslichkeit der Substanz in salzhaltigen Flüssigkeiten zusammen; sie ist schon von v. Liebig wahrgenommen worden*), als derselbe eine Lösung aus rohem Kleber mittelst Essigsäure mit reinem und kohlensaurem Ammoniak fällte; das Gelöste schied sich noch ehe die Säure gesättigt war, in Gestalt einer weissen, nicht klebenden, in langen Fäden ausziehbaren Masse aus. — Die klare Lösung ist beständig; in der Wärme verdunstet liefert sie einen durchsichtigen Firniss.

Von den mannichfachen Reactionsversuchen, die ich mit der Lösung des Leims in Essigsäure anstellte, will ich jetzt nur den folgenden erwähnen. Mischt man verdünnte Lösung mit wenig Kupfervitriollösung, übersättigt dann schwach mit KO und erhitzt zum Kochen, so bildet sich ein schwärzlicher Niederschlag (CuO?), die Flüssigkeit aber färbt sich *schön violblau* (violett-blau); diese Färbung**) ist beständig, erhält sich Monate lang und so intensiv, dass sie auch bei Anwendung kleiner Mengen sehr stark verdünnter Lösung deutlich wahrzunehmen ist. In Essigsäure gelöstes Caseïn giebt dieselbe Reaction in gleicher Schönheit. Ob diese schöne Reaction auch andere Proteïnstoffe

*) Löwig, Chemie der organ. Verbindungen, Bd. I, p. 526; Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX, 146 etc.

**) Die Färbung ist völlig verschieden von der einer ammoniakalischen Kupferlösung, kann demnach nicht durch aus Zersetzung hervorgegangenes Ammoniak erklärt werden.

geben, habe ich noch nicht hinreichend untersucht; bei Behandlung von geronnenem Eiweiss in derselben Weise trat die Färbung weniger intensiv auf, aber die festen Theilchen färbten sich bei geringem Erhitzen schön und deutlich violettroth. — Verschiedene Salze fällen den Leim aus essigsaurer Lösung wie es scheint unverändert und ohne Verbindungen einzugehen, wie z. B. salpetersaures Quecksilberoxydul, Ferrocyankalium; HgCl trübt die Lösung nicht im Geringsten, fügt man aber verdünnte Kalilauge allmählich hinzu, so fallen weisse Flocken in dem Maasse als man Kali hinzusetzt und noch Leim vorhanden ist; sobald dieser gefällt ist, tritt gelbes Quecksilberoxyd auf. Ich habe nicht untersucht, ob der Niederschlag etwa eine bestimmte Verbindung von Leim und HgO darstellt.

In verschiedenen Präparaten von Pflanzenleim habe ich Stickstoff und Schwefel bestimmt; Schwefel nach der früher bezeichneten Methode, Stickstoff nach bekanntem Verfahren mittelst Platinchlorid und Wägung des Platins. Die Präparate sind folgende:

1) Caseïnhaltiger Pflanzenlein; 2—3) reiner Leim, aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt; 4) sehr reiner Leim, unmittelbar aus weingeistigen Abkochungen des Klebers, durch fractionirte Fällung gewonnen (s. oben). Die Substanzen sind bei 100° völlig getrocknet.

1) 0,519 Grm. gaben 0,585 Pt = 0,083 N.
   0,5455 „ „ 0,598 Pt = 0,0849 N.
   0,716 „ „ 0,051 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,00713 S.
2) 0,536 „ „ 0,593 Pt = 0,084 N.
   0,729 „ „ 0,049 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,00672 S.
3) 0,702 „ „ 0,051 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,007 S.
4) 0,545 „ „ 0,599 Pt = 0,085 N.

Die Zahlen entsprechen folgenden Procenten;

| | 1. | 2. | 3. | 4. | Im Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|
| N | 16,0 15,58 | 15,64 | — | 15,61 p.C. | 15,70 p.C. |
| S | 0,99 | 0,92 | 0,99 | — „ | 0,96 „ |

Mehrere Versuche der Schwefelbestimmung nach dem von v. Bibra und Mulder angewandten Verfahren Schmelzen mit $\dot{K}\ddot{C}$, $\dot{N}a\ddot{C}$ und Salpeter gaben weniger Schwefel:

0,883 Grm. Substanz gaben 0,047 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,0064 S = 0,72 p. C.

0,993 Grm. Substanz gaben 0,055 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,00727 S = 0,73 p.C.

Es wurden somit 0,24 p.C. Schwefel weniger erhalten, obwohl ich nicht verabsäumt hatte, der geschmolzenen Masse noch Salpeter zuzusetzen, so lange neuer Zusatz noch beträchtliche Gasentwickelung bewirkte.

Die von v. Bibra aufgeführten Zahlen zeigen auch unter sich einige Differenzen:

1—3. Leim aus Weizenkleber.
4—7. Leim aus Speltkleber.

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S | 0,88 | 0,83 | 0,92 | 0,89 | 0,79 | 0,83 | 0,86 | 0,88 |

Dumas und Cahours geben für den Schwefelgehalt die Zahl 0,90 p.C.

Vergleicht man die Zahlen, wie ich sie gefunden habe für den Schwefelgehalt von Para-Caseïn und Pflanzenleim 0,98 und 0,96, so ergiebt sich, dass die Substanzen *gleiche Mengen Schwefel* enthalten.

Nach meinen bis jetzt freilich unvollkommenen Beobachtungen lässt sich Pflanzenleim, nicht in Para-Caseïn umwandeln, sondern wird sofort unlöslich wie dieses und dem Fibrin ähnlich, wenn es, sowie z. B. durch längeres Kochen mit Wasser, eine andere Aggregatform annimmt.

Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass sich beide Substanzen im feuchten Zustande an der Luft allmählich dunkler färben, ebenso, wenn sie wiederholt aufgelöst und durch Abdampfen oder Trocknen in der Wärme gewonnen werden; die Farbe wird allmählich gelb bis bräunlich. Ich suchte darum die Berührung derselben im Hydratzustande mit der Luft möglichst zu vermeiden, brachte auch den frisch dargestellten Kleber sofort in Al-

kohol; und diesem Umstande ist es wohl zu danken, dass ich beide Substanzen immer fast ganz weiss erhalten habe.

Ich glaube ferner noch auf den Umstand aufmerksam machen zu müssen, dass Para-Caseïn, Pflanzenleim und auch Fibrin sich in zwei Formen darstellen lassen, — abgesehen von ihrer Beschaffenheit im Hydratzustande, — davon eine ich die *hornartige* oder *blasige*, die andere die *mehlige* oder *erdige* nennen will. Beide dieser Formen finden sich möglicherweise schon im Samenkorn, die erstere vorwaltend in den äusseren Schichten, die letztere in dem inneren, dem sogenannten Mehlkörper; das feinste Weizenmehl enthält hiernach vorwaltend die letztere Form dieser Stoffe. Ferner lässt sich sehr wohl annehmen, dass gewisse Weizenvarietäten vorzugsweise die hornartige Form erzeugen, oder durch Witterungs- und klimatische Einflüsse die Bildung dieser Form begünstigt werde, — *glasiger Weizen*, — und umgekehrt wieder die Entwickelung der anderen Form, *mehliger Weizen*. — Die Verschiedenheit zwischen glasigem und mehligem Weizen erklärt sich unter dieser Annahme viel einfacher als bisher; man kann wenigstens leicht nachweisen, dass die Annahme eines grösseren Gehaltes an Kleber und geringeren an Albumin für die glasigen Varietäten, und umgekehrt für die mehligen häufig nicht zutrifft; ebensowenig befriedigen andere Erklärungen vollkommen. Mit den Eigenschaften der angeführten beiden Aggregatformen des Klebers stimmt auch die Wahrnehmung sehr gut überein, dass mehliger Weizen schöneres Mehl und Gebäck liefert als glasiger, doch das Mehl desselben sich etwas weniger gut bäckt.

### *Das Fibrin.*

Mit dem Pflanzenfibrin habe ich mich bis jetzt nur wenig beschäftigt. Dasselbe wird überdiess nach der obigen Darstellungsmethode nicht so rein gewonnen, dass es zu Analysen insbesondere brauchbar ist und genaue Resultate liefert. Wie schon früher gesagt ist, suchte ich dasselbe wasserfrei zu erhalten nach dem beschriebenen Verfahren und es wurde dabei als weisse, etwas graue Substanz

gewonnen, von dem Ansehen, das als mehlig oder erdig bezeichnet werden kann; es wurde noch frisch etwas zerrieben und dann der Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether unterworfen, zuletzt in der Leere in kleinen Portionen getrocknet. Eine mit solchem Material ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 0,951 p.C. Schwefel, v. Bibra fand 1,20, 1,02 p.C., Rüling 1,1 p.C. Schwefel.

*Die im Kleber vorhandenen Fette*, welche in den Aetherauszügen enthalten sind, habe ich gesammelt, ohne bis jetzt weitere Untersuchungen damit anstellen zu können. Dieselben stellen eine *ölige* Masse dar, von *gelber* Farbe (nach längerer Berührung mit der Luft gelbbraun) *neutral*, von *mildem*, nicht *kratzendem Geschmack*, untermengt mit vielen *blättrigen Krystallen*; aus einer ätherischen Fettlösung welche in einem Fläschchen mehrere Monate aufbewahrt den Aether durch den Kork hindurch verdunstet hatte, erhielt ich einige bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lange weisse Krystalle von sehr geringer Masse und sehr dünn, die ich als krystallisirtes Fett erkannte; ihre Masse war jedoch viel zu geringe, als dass ich mehr als diess hätte feststellen können. Dem Fett hängt übrigens eine geringe Menge Pflanzenleim hartnäckig an, die sich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin vollständig abscheiden lässt.

Da ich beabsichtige, die Untersuchung aller der hier erwähnten Substanzen fortzusetzen, hoffe ich, in einiger Zeit ein Mehreres noch über ihre Eigenschaften mittheilen zu können.

# Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims und das Verhalten desselben zu Wasser.

Von

**H. Ritthausen.**

In meinen Mittheilungen über Untersuchungen der Bestandtheile des Weizenklebers (d. Journ. LXXXV, 193—212) erwähnte ich bereits (p. 207) der *Löslichkeit des Pflanzenleims in kochendem Wasser*; weiter fortgesetzte Untersuchungen haben nun gezeigt, dass der Leim auch in *kaltem* Wasser *wenig löslich* ist, beim Kochen mit Wasser theilweise sich *zersetzt* und *unlöslich* wird (wie ich a. a. O. vermuthungsweise ausgesprochen habe), beim Eintrocknen mit Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeiten in der Wärme in eine *unlösliche Modification* übergeht, und seinem *Stickstoff-* und *Schwefelgehalt* nach nicht den *Eiweisskörpern*, sondern dem *thierischen Leim gleiche*, dem er, wie a. a. O. schon erwähnt, auch in vielen anderen Eigenschaften äusserst ähnlich ist.

Die Löslichkeit in kochendem Wasser ist gleichzeitig von Günsberg (dies. Journ. LXXXV, 213) nachgewiesen und von ihm zur Reindarstellung des Leims ausschliesslich benutzt worden. Diese Gewinnungsmethode, anscheinend die einfachste und kürzeste, führt jedoch, sofern vorher Kleber oder Gliadin dabei zur Anwendung kommt, zu nicht ganz richtigen Resultaten, da die im Kleber oder Gliadin enthaltenen Salze und Basen während des Kochens zersetzend wirken, und wie ich anzunehmen Grund habe, die Ursache sind, dass aus den genannten Gemischen *schwefelfreie Substanz* — nach der Angabe von Günsberg — gewonnen wird.

Obwohl in Bezeichnung der Eigenschaften des Pflanzenleims und seines Verhaltens gegen verschiedene Lösungsmittel nach meinen und Günsberg's Versuchen irgend welche bemerkenswerthe Unterschiede sich nicht finden,

weichen doch die Angaben über die Zusammensetzung beträchtlich von einander ab. Durch zahlreiche in letzter Zeit ausgeführte Analysen mit völlig reinem, nach meinen Methoden dargestellten Leim sind die Differenzen bezüglich des Gehalts an Stickstoff beseitigt; ich trocknete die Substanzen, um die Resultate den von Günsberg erhaltenen vergleichbar zu machen, statt bei 100°, bei 130° C., wonach sich für die Producte, die ganz frei waren von Para-Caseïn, ein Stickstoffgehalt von 17,9—18,1 p.C. ergab. Die meisten der früher analysirten als sehr rein bezeichneten Präparate erwiesen sich noch reich an Para-Caseïn; da diese Substanz einen den übrigen Proteïnkörpern gleichen Stickstoffgehalt zu besitzen scheint und reicher ist an Schwefel, als Leim, der im reinen Zustande 0,7—0,8 p.C. Schwefel enthält, so erklären sich auch hieraus die früher für N und S erhaltenen Zahlen.

Die Resultate der nach a. a. O. näher bezeichneten Methoden ausgeführten Bestimmungen von Stickstoff und Schwefel sind folgende:

1) *Pflanzenleim*, rein aus einer durch Behandlung des Klebers mit 85 proc. Weingeist in der Kälte bereiteten Lösung gewonnen (nach dem dies. Journ. LXXXV, 195—197 und p. 206 angegebenen Verfahren) und gefällt aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak, mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stark sauer blieb. Die Masse hatte getrocknet länger als 6 Monate über $SO_3$ gestanden.

Feuchtigkeit bei 130° = 3,1 p.C.

0,417 Grm. gaben 0,526 Pt = 0,0747 N = 17,91 p.C. N.

0,879 Grm. gaben 0,051 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,007 S = 0,78 p.C. S.

1,323 Grm. gaben 0,0035 Asche = 0,26 p.C. Asche.

2) Aus verschiedenen Para-Caseïn enthaltenden Präparaten schon früher gewonnen durch Behandlung dieser mit verdünnter Essigsäure in der Wärme und Fällung der filtrirten Lösung mit Ammoniak. Seit vorigem Sommer in gut schliessendem Glase aufbewahrt.

Feuchtigkeit bei 130° = 10,6 p.C.

0,386 Grm. gaben 0,493 Pt = 0,07 N = 18,13 p.C. N.

0,846 Grm. gaben 0,057 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,0078 S = 0,92 p.C. S.

3) Nach dem Verfahren von Berzelius erhalten (s. d. Journ. LXXXV, 205).

Feuchtigkeit bei 130° = 10,4 p.C.

0,338 Grm. gaben 0,394 Pt = 0,056 N = 16,56 p.C. N.

4) Gewonnen aus frisch dargestelltem sogenannten Gliadin, das in der Wärme getrocknet war, durch Behandlung mit Essigsäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak (s. dies. Journ. LXXXV, p. 201).

Feuchtigkeit bei 130° = 9,79 p.C.

0,476 Grm. gaben 0,538 Pt = 0,0764 N = 16,05 p.C. N.

5) Gemenge von Caseïn und Leim, gelöst aus rohem Kleber durch Weingeist von 85 p.C. Tr. in der Kälte; nur mit Aether und absolutem Alkohol behandelt.

Feuchtigkeit bei 130° = 8,4 p.C.

0,344 Grm. gaben 0,394 Pt = 0,056 N = 16,27 p.C. N.

6) Ditto. Aus dem zum Entwässern der Rohproducte (Gliadin) benutzten trüben Alkohol nach längerem Stehen abgeschieden; nur entfettet mit Aether und entwässert mit absolutem Alkohol (s. auch LXXXV, p. 198).

Feuchtigkeit = 8,4 p.C.

0,251 Grm. gaben 0,295 Pt = 0,0418 N = 16,61 N.

Es erwiesen sich sonach sämmtliche unter 3—6 angeführten Präparate als Gemenge von Leim und Caseïn. Einfaches Trocknen eines solchen Gemenges im Hydratzustande in der Wärme genügt, wie die Analyse 4 zeigt, ebenfalls nicht, das Caseïn völlig unlöslich zu machen; dagegen geht ein grosser Theil des Leims in die unlösliche Modification über und ist dann untrennbar von Caseïn.

Die Gemenge 3—6 wurden zur Abscheidung des Caseïns und Gewinnung reinen Leims insgesammt in 45 proc. Weingeist unter Erwärmung gelöst, die Lösung wurde einige Zeit hindurch gekocht, dann filtrirt, Caseïn durch Erkaltung gefällt (schleimig-flockig) gemengt mit etwas Leim, und die verbleibende Flüssigkeit bis zur Verflüchtigung des Alkohols eingedampft; den aus dem Rest der Flüssigkeit nach dem Erkalten erhaltenen wässrigen Leim entwässerte man mittelst absolutem Alkohol, und trocknete dann in der Leere über $SO_3$.

Die Analyse dieses Leims ergab, dass derselbe fast ganz rein war.

7) 0,423 Grm. gaben 0,524 Pt = 0,0744 N = 17,58 p.C. N.
0,880 Grm. gaben 0,052 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,00686 S = 0,78 p.C. S.

Wie die Analysen 1—2 deutlich zeigen, lässt sich sehr leicht reiner Pflanzenleim gewinnen durch Digeriren der Gemenge mit sehr verdünnter Essigsäure unter Erwärmung im Wasserbade; Caseïn bleibt entweder ganz ungelöst zurück und kann durch Filtration entfernt werden, oder wird durch fractionirte Fällung mit Ammoniak abgeschieden; die ersten Portionen Ammon fällen dasselbe, gemengt mit Leim, als schleimig-flockige, trübe und leicht sich zusammenballende Masse, von welcher die milchig getrübte Flüssigkeit bald abgegossen werden kann, vollständig aus, nach weiterem Zusatz von Ammoniak zur Flüssigkeit bis nahe zur Neutralisation der Säure fällt dann Leim in reinem Zustande.

Die Reinheit des Pflanzenleims lässt sich sicher daran erkennen, dass seine weingeistige Lösung vollkommen klar erscheint und Ammoniak (auch Kali und Natron) aus essigsaurer Lösung ihn als ganz klaren, in dünner Schicht farblosen, leichtfliessenden Firniss niederschlägt; caseïnhaltiger Leim giebt mit Weingeist eine trübe opalisirende Lösung und wird aus der Lösung in Essigsäure weisslich trübe und in Form etwas zähen Schleims gefällt. Da ich dieses verschiedene Verhalten früher von Veränderungen im Cohäsionszustande ableitete, nahm ich viele Producte für reinen Leim, die es nicht waren.

### *Verhalten des Leims zu Wasser.*

Nach dem von mir angewendeten Verfahren, getrocknete Stücke von Pflanzenleim in Wasser geworfen, schwimmen und nehmen in der Kälte das Wasser nur sehr langsam auf, schneller in der Wärme; nach der Sättigung bilden sich weiche, sehr klebrige, weissliche Klumpen, ohne in Wasser unterzusinken. Das Wasser wird nach wiederholtem heftigen Umschütteln damit opalisirend trübe und schäumend, filtrirt so unverändert durch Papier und giebt

Niederschläge unter Anderem mit Gerbsäure und kohlensaurem Natron. Mit Wasser durchtränkte Stücke bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet zeigen sich stark gelblichbraun gefärbt, und entwickeln beim Befeuchten mit Wasser den dem *thierischen Leim eigenthümlichen Geruch.*

Beim Kochen mit Wasser verwandeln sich die einzelnen Stücke zu klaren, durchsichtigen, sehr klebrigen*) Klümpchen von gelblicher Farbe. Die Flüssigkeit, hochaufschäumend während des Siedens, klärt sich vollkommen, filtrirt sich leicht durch Papier und scheidet, sich milchig trübend während des Erkaltens, nach längerer Ruhe feine weisse Flocken ab; verdampft im Wasserbade bis zu geringem Volumen, liefert sie einen dem *angewandten Leim nahezu gleichen Körper.*

Nach wiederholtem und anhaltendem Kochen mit neuen Portionen Wasser zeigt sich diess zuletzt nicht mehr schäumend und trübt sich nicht mehr nach dem Erkalten; auch Weingeist und verdünnte Essigsäure (auch andere Säuren) lösen aus dem durchsichtig-gallertartigen, sehr klebenden Rückstande, der auch bei ganz reinem Leim der Menge nach beträchtlich ist, nichts mehr auf. Diese unlösliche Masse sieht in getrocknetem Zustande getrocknetem Leim wohl sehr ähnlich, quillt auch in Wasser gallertähnlich auf, hat aber eine von der ursprünglichen Substanz verschiedene Zusammensetzung, und kann, von *geringerem* Gehalt an N und *höherem* an S, wohl nur als Zersetzungsproduct des Leims angesehen werden.

Da, wie ich gezeigt habe, Caseïn durch Erhitzen in Wasser leicht in die unlösliche Modification übergeht, so kann aus caseïnhaltigem Leim, durch Auskochen mit Wasser reiner Leim gewonnen werden; es sind jedoch grosse Mengen Wasser erforderlich, ihn in einiger Quantität zu lösen (zum Auskochen von 5—6 Grm. trocknen Leims bis zu dem Punkte, dass sich die erkaltende Flüssigkeit nicht

*) Beim Umschütteln und starkem Sieden bleiben sie, sich zertheilend, häufig an den Gefässwänden hängen, wonach es unmöglich ist, in Glasgefässen über freiem Feuer zu kochen.

mehr trübte, bedurfte es 4—5 Liter Wasser), ein namhafter Theil wird durch Zersetzung unlöslich, und nicht immer gelingt die Darstellung einer ganz reinen Substanz, da das Caseïn, in sehr fein vertheiltem Zustande kaum erkennbare durchsichtig-gallertartige Flöckchen bildend, bisweilen durch die Poren des Papiers hindurchzugehen scheint, oder auch Filtration unmöglich macht.

Dampft man die beim Kochen mit Wasser erhaltene Lösung bis zur Trockne, so findet man einen Theil des Rückstandes unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnter Essigsäure; dieselbe Umwandlung in die unlösliche Modification erfolgt beim Verdampfen weingeistiger Lösung bis zur Trockne, oder Trocknen des mit absolutem Alkohol entwässerten und dann mit Wasser durchtränkten Leims in der Wärme. Der unlösliche Leim quillt in Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeiten auf zu einer wasserhellen durchsichtigen Gallerte.

Von den verschiedenen löslichen und unlöslichen Producten habe ich folgende Stickstoff- und Schwefelbestimmungen, auf die ich mich beschränken musste, ausgeführt:

I. Angewandt *caseïnhaltigen Leim* mit 16,73 N und 0,89 p.C. S.

a) *In Wasser löslicher Theil:*

0,632 Grm. gaben 0,744 Pt = 0,1056 N = 16,7 p.C. N.
0,567 Grm. gaben 0,661 Pt = 0,094 N = 16,58 p.C. N.
0,365 Grm. gaben 0,433 Pt = 0,0615 N = 16,85 p.C. N.

Diese Substanz, nach dem N gehalt nicht rein, wurde in verdünnter Essigsäure gelöst, das Unlösliche abfiltrirt und die Lösung durch Ammon gefällt.

0,445 Grm. gaben 0,567 Pt = 0,0805 N = 18,09 p.C. N.
0,742 Grm. gaben 0,039 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,00535 S = 0,72 p.C. S.

b) *In Wasser unlöslicher Theil:*

0,551 Grm. gaben 0,638 Pt = 0,0906 N = 16,44 p.C. N.
0,393 Grm. gaben 0,454 Pt = 0,0644 N = 16,38 p.C. N.
0,729 Grm. gaben 0,047 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,0064 S = 0,87 p.C. S.

II. Angewandt *reinen Leim* mit 18,13 p.C. N, 0,92 p.C. S (s. die oben gemachten Angaben unter 2).

a) *In Wasser löslicher Theil:*

0,285 Grm. gaben 0,353 Pt = 0,0501 N = 17,57 p.C. N.

0,689 Grm. gaben 0,033 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,0045 S = 0,65 p.C. S.

b) *Unlöslicher Theil:*

0,351 Grm. gaben 0,411 Pt = 0,0583 N = 16,6 p.C. N.

0,780 Grm. gaben 0,060 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,00827 S = 1,06 S.

Drei gut übereinstimmende Analysen 1, 2 und I. a bezeichnen demnach den *Pflanzenleim* als eine Substanz mit 17,91, 18,09, 18,13, im Mittel mit 18,07 p.C. N und 0,78, 0,92, 0,72, im Mittel mit 0,8 p.C. S.

Der *thierische Leim, Glutin*, enthält nach der Formel von Mulder 18,0 p.C. N, nach den Angaben von Schlieper*) 0,44—0,58 p.C. S; sonach steht der *Pflanzenleim dem thierischen Leim viel näher als der Classe der Eiweisskörper.*

Die Analysen 7. und II. a, welche 17,58 u. 17,57 p.C. N, 0,78 und 0,65 p.C. S ergeben, deuten nach meinem Dafürhalten nur an, dass die Substanz 7 noch nicht völlig frei war von Caseïn, II. a dagegen eine geringe Zersetzung erlitten hatte. Da die Producte 1, 2 und I. aus essigsaurer noch saurer Lösung gefällt sind, so ist nicht wohl anzunehmen, dass sie Ammoniak gebunden haben; essigsaures Ammoniak wird durch absoluten Alkohol vollständig weggewaschen.

Günsberg fand in dem durch Behandlung des Klebers oder des sogenannten Gliadin mit Wasser erhaltenen Leim 17,45—17,87 p.C. N, *keinen Schwefel.* Ich kann dieses Resultat nur dadurch erklären, dass die in jenen Gemengen enthaltenen Salze und Basen zersetzend eingewirkt haben. Die von mir verwendeten Substanzen waren beide mit Essigsäure behandelt und enthielten höchst geringe Quantitäten Salze und Basen (nach der obigen Bestimmung 0,26 p.C.), welche kaum wohl Einfluss haben. Zur weiteren Aufklärung dampfte ich die nach der Ausfällung mit Ammoniak verbliebenen Flüssigkeiten, die ich zum grössten Theil bis zur Syrupsdicke concentrirt, aufbewahrt hatte, zur Trockne, verbrannte und verflüchtigte die organische Substanz mit dem essigsauren Ammoniak durch Glühen in

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 378.

einer Platinschale. Ganz gegen meine Erwartung fand ich in dem Salzrückstand verhältnissmässig *wenig phosphorsaure Salze*, dagegen *viel kohlensaures Kali*. Ohne Zweifel ist Kali durch Essigsäure gebunden und den ursprünglichen Verbindungen entzogen worden; es kann nur zum kleinsten Theil an Phosphorsäure gebunden in den Gemengen enthalten sein, muss dagegen als mit Leim verbunden gedacht werden, von denen es sowohl durch Behandlung mit kochendem Wasser als mit verdünnten Säuren geschieden wird. Durch kochendes Wasser ausgezogen, kann es leicht wohl zersetzend auf Caseïn oder Leim einwirken, S und N ausscheidend, indem es als KO austritt. Die sehr abweichende Zusammensetzung der von mir und Günsberg untersuchten unlöslichen Rückstände erklärt sich hieraus zur Genüge: Günsberg fand 14,10 p.C. N, wie es scheint *keinen Schwefel* (jedoch ist in Günsberg's Abhandlung darüber nichts gesagt); ich erhielt für die unlöslichen Substanzen 16,38—16,6 p.C. N, 0,87—1,006 S, sie sind demnach zwar geringhaltiger an N als die angewandte Materie, doch mindestens eben so reich an Schwefel oder beträchtlich reicher.

Es scheint mir hier ausreichend Grund vorhanden, anzunehmen, dass die durch *Behandlung des Klebers mittelst kochenden Wassers dargestellten Präparate mehr* oder *weniger zersetzte Substanzen* sind.

Die Trennung des Leims von dem Para-Caseïn oder Caseïn benannten Körper mittelst sehr verdünnter erwärmter Essigsäure gründet sich sehr wahrscheinlich darauf, dass Caseïn nach der Abscheidung von Kali unlöslich ist in salzhaltigen Flüssigkeiten und sehr verdünnten Säuren; wie ich schon früher gezeigt habe, geht es bald auch in die in Weingeist unlösliche Modification über.

Das *unlösliche Caseïn* oder *Para-Caseïn* erscheint, das habe ich schon früher besonders hervorgehoben, dem Pflanzenfibrin so ähnlich, dass es kaum davon zu unterscheiden ist. Durch weitere Versuche hoffe ich Gewissheit darüber zu erlangen, ob dasselbe *nicht richtiger* als *Pflanzenfibrin* angesehen werden muss, das durch *Verbindung mit Kali löslich gemacht* ist in *Weingeist* und anfänglich auch in *verdünnter*

*Essigsäure.* Seine Zusammensetzung scheint mit der des Fibrins ganz übereinzustimmen; ich fand den Schwefelgehalt des von mir erhaltenen Para-Caseïns 0,98—1,004 p.C. (s. dies. Journ. LXXXV, 203). Rüling bestimmte den Schwefelgehalt des Pflanzenfibrins zu 1,1 p.C., v. Bibra zu 1,02—1,20 p.C. Die Unterschiede in diesen Zahlen scheinen mir kaum von Bedeutung, insbesondere wenn man erwägt, dass das angewandte Caseïn nach einer von mir ausgeführten Stickstoffbestimmung noch Leim enthält; der N gehalt ergab sich zu 16,36 p.C., demnach wohl zu hoch, als dass ich die Substanz schon für ganz frei von Leim ansehen dürfte.

Die von v. Bibra, Dumas und Cahours analysirten, als Caseïn bezeichneten Präparate dürfen mit Grund für Gemenge von Leim und Fibrin gehalten werden.

---

# XXXVIII.
# Beiträge zur Kenntniss des Coniins.

Von

**Theodor Wertheim.**

(Aus d. Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLV.)

## I.

Das Coniin, welches zu den hier mitzutheilenden Versuchen verwendet wurde, ist aus frischem Samen von *Conium maculat.* nach dem von mir beschriebenen Verfahren dargestellt worden. Nach mehrmaliger Rectification im Wasserstoffstrome bei 140° C. erhielt ich es entweder vollkommen farblos, oder doch nur äusserst schwach gelblich gefärbt und konnte es in gut verkorkten und versiegelten Glasgefässen Monate lang im zerstreuten Tageslichte aufbewahren, ohne die mindeste Veränderung wahrzunehmen. Auch liess sich die vollkommen farblose Substanz, selbst bei ungehindertem Zutritt der atmosphärischen Luft bis

zum Kochen erhitzen und bei dieser Temperatur aus dem Oelbade völlig unverändert überdestilliren.

Die Bestimmung des Siedepunktes ergab 163,5° C. bei 739 Mm. Barometerstand. Ueber Chlorcalcium gestellt, nimmt das reine Coniin keine Spur davon auf; man braucht es daher, um es wasserfrei zu erhalten, nur hinreichend lange über geschmolzenem Chlorcalcium stehen zu lassen.

Leitet man durch so dargestelltes, vollkommen reines und wasserfreies Coniin einen Strom von sorgfältig getrockneter salpetriger Säure, so findet unter bedeutender Wärmeentwickelung eine sehr lebhafte Absorption derselben statt. Umgiebt man hierbei das Absorptionsgefäss mit kaltem Wasser und setzt das Einleiten des salpetrigsauren Gases so lange fort, als noch Absorption stattfindet, so treten allmählich folgende Veränderungen ein: Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, dann rothgelb, dann olivengrün und endlich smaragdgrün; sie hat, nachdem die Absorption beendigt ist, eine schwach syrupartige Consistenz angenommen; ihr Volum ist nahezu auf das Doppelte des ursprünglichen Betrages gestiegen. Ein nicht unbeträchtlicher Antheil des so absorbirten Gases ist aber offenbar in der Flüssigkeit loser gebunden, als der Rest enthalten; denn lässt man durch dieselbe zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich bei 30—40° C. einen lebhaften Strom von trocknem Kohlensäuregas hindurchgehen, so ist das austretende Gas längere Zeit hindurch deutlich gelb gefärbt, und es dauert bei grösseren Mengen von Substanz mehrere Stunden, bevor die Kohlensäure alle bei der erwähnten Temperatur verdrängbare salpetrige Säure mitgenommen hat.

Der nach dieser Procedur zurückbleibende Antheil an salpetriger Säure beträgt indessen weit mehr, als der durch die Kohlensäure verdrängte; denn obschon die dunkelsmaragdgrüne Farbe der Flüssigkeit sehr bald verschwindet und allmählich durch die früher beobachteten Nüancen zurückschreitend einer dunkelweingelben Färbung Platz macht, so vermindern sich doch hierbei weder das Gewicht, noch das Volum der Flüssigkeit in sehr beträchtlichem Grade.

| | | Aschefrei. |
|---|---|---|
| C = | 50,38 | 50,88 |
| H = | 6,76 | 6,82 |
| N = | 17,70 17,73 | 17,87 17,91 |
| S = | 1,024 | 1,03 |
| Asche | 0,984 | 23,40 |

## V. Raps, Samen von Brassica Napus.

Die angewandten Pressrückstände stammen von Samen, die angeblich aus Ostindien importirt waren. Sie entwickelten, als Pulver mit Wasser oder Kaliwasser angerührt, nach kurzer Zeit den stechenden Geruch des Senföls und im letzteren Falle nach 20—24 Stunden reichlich $SH_2$. Sie waren frei von Samen des schwarzen oder weissen Senfs.

Vor längerer Zeit schon theilte ich Einiges über Untersuchungen der in Kaliwasser löslichen und daraus fällbaren Eiweisssubstanz mit[1]), war aber im Zweifel, ob ich das Ergebniss für richtig halten dürfte; die neueren Untersuchungen bestätigen jedoch alle früher gemachten Beobachtungen und Angaben; sie zeigen ebenfalls, dass ein dem Conglutin gleicher, mit diesem in der Zusammensetzung übereinstimmender Proteinkörper darin nicht vorkommt.

Den Gehalt der Pressrückstände an N fand ich bei Verbrennung mit Natronkalk 5,637 %, an Eiweisskörpern nach der üblichen Berechnung, N × 6,25, somit 35,29 %. Zunächst extrahirte ich das Oel mit Aether, wobei durch Umschütteln der Masse eine nicht unbeträchtliche Menge gelben Pulvers aufgeschwemmt und mit der Aetherlösung abgegossen werden konnte; dasselbe setzte sich bald vollständig ab. Proteinkörner suchte ich darin vergeblich; die mit Jodlösung sich braunfärbenden, in grosser Menge vorhandenen Substanzen zeigten keine bestimmte Formung, sondern stellten sich durchweg als formloses flockiges Gerinnsel dar; die zahlreich vorhandenen sehr kleinen runden Körnchen blieben bei Einwirkung der Jodlösung farblos, sind daher eiweissfreie Gebilde.

Dies abgeschlemmte gelbe Pulver enthielt lufttr. 8,249 % N, (0,3753 gaben 26,5 ccm N bei 14,6° C. und 760,5 mm Bar.) oder nach der üblichen Berechnung 51,55 % Eiweisskörper.

1) Journ. f. pract. Chem. 103, p. 206—207.

Bei Extraction mit Kaliwasser entstand augenblicklich eine gelbbräunliche Lösung, die kurze Zeit nur decantirt, dann abgehoben und möglichst rasch filtrirt, dann gefällt wurde.

2,302gr des abgeschlemmten Pulvers gaben bei dieser Behandlung 0,862gr (lufttrocken) grauweisse pulvrige Substanz = 37,4 % — Kupfersalzlösung bewirkte im Filtrat davon eine nur geringe Fällung, 0,298gr CuO haltige Substanz, mit 0,04 CuO (lufttr.) Daraus geht hervor, dass ein beträchtlicher Theil des N in anderen, als Eiweissverbindungen vorhanden sein musste.

Bei Extraction mit Kochsalzwasser löste sich ein Theil der Eiweisskörper des abgeschlemmten Pulvers oder des Abschlemmrückstandes auf, die Lösung wurde jedoch durch Wasser und $CO_2$ nicht getrübt und keine Spur Substanz gefällt, wogegen Kupfersalzlösungen beträchtliche Mengen Niederschlag erzeugten. Demzufolge durfte die Anwesenheit einer dem Conglutin ähnlich oder gleich zusammengesetzten Eiweisssubstanz nicht erwartet werden; die Analyse des mittelst Kaliwasser erhaltenen Niederschlags zeigt, dass ein derartiger Körper in der That nicht zugegen ist.

Analyse der mittelst Kaliwasser etc. erhaltenen Substanzen:

a) aus dem abgeschlemmten gelben Mehl.
b) aus dem Abschlemmrückstande,
c) aus gepulverten rohen, mit $CS_2$ entfetteten Presskuchen im Jahre 1867 bereits dargestellt.

a) 0,3089gr gaben $CO_2$ — 0,5615 und 0,0007 C[1]) in der Asche, $H_2O$ — 0,1856
0,2785 „ „ 38,25ccm N bei 14,3° C. und 756mm Bar.
0,7001 „ „ 0,0238 Asche
0,9163 „ „ 0,090 $BaSO_4$.
b) 0,2659 „ „ $CO_2$ — 0,4871 und 0,0005 C in der Asche, $H_2O$ — 0,1622.
0,2736 „ „ 36,95ccm N bei 13,3° C. und 760,5mm Bar.
0,6368 „ „ 0,0212 Asche.
c) 0,2026 „ „ $CO_2$ — 0,3737 und 0,1235 $H_2O$
0,2471 „ „ 35,35 ccm N bei 14,3° C. und 755mm Bar.
0,2026 „ „ 0,0065 Asche
1,2390 „ „ 0,065 $BaSO_4$
1,2390 „ „ 0,0224 $Mg_2P_2O_7$.

1) Es trat bei der Verbrennung derselbe Uebelstand auf, dass, wenn die Substanz nicht aufs Sorgfältigste mit Ca-Phosphat gemischt war, etwas C, auch im O-strome unverbrennlich, zurückblieb. Die Menge wurde aus dem Gewichtsüberschuss des Platinschiffchens unter Abzug der Asche berechnet.

Hieraus berechnet sich als proc. Zusammensetzung:

| | | | aschefrei. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a. | b. | c. | a. | b. | c. | d. |
| C = 49,802 | 50,15 | 50,35 | 51,55 | 51,87 | 52,01 | 50,36 |
| H = 6,675 | 6,77 | 6,83 | 6,91 | 7,00 | 7,05 | 6,79 |
| N = 16,040 | 15,88 | 16,59 | 16,60 | 16,42 | 17,23 | 16,28 |
| S = 1,348 | — | 0,80 | 1,40 | 24,71 | 0,82 | 1,02 |
| Asche 2,399 | 3,32 | 3,20 | O = 23,44 | | 22,89 | 25,55 |
| $P_2O_5$ in der Asche | — | 1,81. | | | | |

Die Analyse des Präparates d wurde früher bereits a. a. O. mitgetheilt.

Diese Analysen der verschiedenen Präparate, insbesondere der jetzt und der früher dargestellten, zeigen keine solche Uebereinstimmung, dass es zulässig erscheint, das Mittel derselben als möglichst genauen Ausdruck der Zusammensetzung des Eiweisskörpers des Rapssamen anzunehmen. Das schwefelreiche Praparat a erscheint in Folge von Beimischung eines schwefelreichen Körpers als nicht ganz rein, während das Präparat c aus einer, bei 24-stündiger Einwirkung des alkalischen Wassers bei 6° C. erhaltenen Lösung, die sehr stark nach Senföl roch, demnach den S-reichen Körper nicht unverändert, sondern nur in löslichen und nicht fällbaren Zersetzungsprodukten enthielt, dargestellt worden war; dasselbe dürfte daher als rein anzusehen sein.

Jedenfalls liefern die Analysen den Beweis, dass die Rapssamen oder deren Pressrückstände einen dem Conglutin ähnlichen oder gleichen Körper nicht enthalten, was schon aus dem Verhalten des NaCl-Wasser-Extracts geschlossen werden musste.

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen theile ich noch das Resultat einer Untersuchung über den Eiweisskörper der

## VI. Kartoffeln

mit. Bekanntlich enthält der aus zerriebenen Kartoffeln ausgepresste Saft fast die gesammte Menge der in der Frucht enthaltenen Eiweisssubstanz, die, weil sie beim Erhitzen des Saftes bis nahe zum Kochen vollständig zu Flocken gerinnt, gewissermassen als Typus des Pflanzen-Eiweiss angesehen wird.

Der frisch ausgepresste Kartoffelsaft reagirt sehr stark sauer, ist sehr trübe[1]) und färbt sich an der Luft rothbraun. Um die langwierige Filtration zu vermeiden, neutralisirte ich die saure, durch 3stündiges Decantiren bei 4°C. etwas geklärte Flüssigkeit durch Kalilösung, wovon ich einen geringen Ueberschuss zusetzte und fügte dann so viel Schwefelsäure hinzu, dass ein sich rasch absetzender flockiger Niederschlag entstand. Beim Abfiltriren dieses Niederschlags erhielt ich in kurzer Zeit ein klares, rothbraunes Filtrat.

Dasselbe wurde bis zu 65°C. erwärmt und das hierbei sich bildende flockige Gerinnsel abfiltrirt; die durchgelaufene Flüssigkeit bis 76°C. erhitzt schied wieder reichliche Mengen Flocken ab und in dem Filtrat davon bildete sich während des langsamen Erkaltens nochmals ein beträchtlicher Niederschlag.

Während die erste Ausscheidung nach der wie in allen andern Fällen erfolgten Behandlung mit Spiritus, Aether und absolutem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure, eine blaugraue pulvrig-mehlige Substanz bildete, waren die spätern Coagula fast farblos und von weisser, wenig gelblicher Farbe.

Alle diese Präparate lösten sich in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge leicht und vollständig klar auf.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Resultaten.

a) erstes Coagulum:

0,3218 gaben 42,43 ccm N bei 11,4° und 754,5 mm Bar.

b) zweites Coagulum:

0,2754 gaben $CO_2$ — 0,5369; $H_2O$ — 0,1788; Asche, 0,0036
0,2649 „ 35,8 ccm N bei 12° C. und 744 mm Bar.
0,661 „ 0,054 Ba $SO_4$.

Procentisch:

| | | | aschefrei. | |
|---|---|---|---|---|
| | a. | b. | a. | b. |
| C | — | 53,170 | — | 53,87 |
| H | — | 7,210 | — | 7,30 |
| N | 15,56 | 15,770 | 15,76 | 15,98 |
| S | — | 0,850 | — | 0,86 |
| Asche | — | 1,307 | — | O — 21,99 |

1) Unter den trübenden Bestandtheilen fanden sich reichliche Mengen mikroskopischer Krystalle, deren Natur bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich genau mit der von Rüling für Kartoffeleiweiss gefundenen überein, eben so zeigt sie, vom S-gehalt abgesehen, nahe Uebereinstimmung mit verschiedenen der vorhandenen Analysen von Eier- und Serumalbumin, deren einige hier angeführt sein mögen [1]).

| | Kartoffel-Eiweiss | Albumin aus Hühnerfleisch | Eier | | Serum-Albumin | | Albumin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C = | 53,81 | 53,18 | 53,73 | 53,78 | 54,09 | 53,54 | 53,51 |
| H = | 7,32 | 7,03 | 7,07 | 7,07 | 7,10 | 7,08 | 7,03 |
| N = | nicht best. | 15,75 | 15,52 | 15,92 | 15,69 | 15,82 | 15,61 |
| S = | 0,98 | 1,56 | 1,60 | ? | 0,667 | ? | 1,83 |
| O = | — | — | Asche 2,03 | — | 22,453 | Asche 2,63 | 22,02 |
| | Rüling. | Weidenbusch. | Mulder. | Scheerer. | Mulder. | Dumas u. Cahours. | Lieberkühn. |

Sie widerspricht demnach nicht der Annahme, dass die Kartoffeln Albumin enthalten; doch ist der Gehalt an S nur halb so gross, als in Serum-, Eier-, und Fleischalbumin, und die Löslichkeit in wenig Kali enthaltendem Wasser eine andere, als die des coagulirten thierischen Albumins.

---

Einige Ergebnisse der mitgetheilten Untersuchungen glaube ich in folgendem noch besonders hervorheben zu müssen.

1) Die durch Auflösen in Wasser unter Zusatz geringer Mengen Kali, Baryt- oder Kalkwasser erhaltenen Proteinkörper zeigen in ihrer Zusammensetzung keine wesentliche Verschiedenheit gegen die mittelst Kochsalzwasser oder Lösungen von Calcium-, Baryum-, Magnesium-, Kalium, Ammoniumchlorid dargestellten Körper. Die Untersuchungen von Barbieri über die Eiweisskörper der Kürbissamen führten zu demselben Resultat. Ohne Zweifel wirken die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden hierbei wie eine Base auf eine Säure, indem sich in Wasser leicht lösliche Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium- u. s. w. Verbindungen der Eiweisskörper bilden, in denen diese unzersetzt enthalten und durch Neutralisation mit einer Säure durchaus unverändert abscheidbar sind. Dieser Umstand gibt der Hoffnung Raum, mit der

1) Nach Gmelin, Handbuch 7, p. 2221, 2228, 2247 u. 2361.

Zeit zur Aufstellung einer brauchbaren allgemeinen Formel für diese Körper zu gelangen, wie dies Lieberkühn bereits für Eiweiss gelungen ist.

2) Die Stickstoffreichen Eiweisskörper mit dem Stickstoffgehalt von mehr als 18 % und in der Zusammensetzung gleich oder ähnlich dem Conglutin aus Lupinen und Mandeln sind in den Oelsamen sehr verbreitet. Nachgewiesen wurden sie bis jetzt in den bittern und süssen Mandeln (Amygdalus communis), Paranüssen (Bertholletia excelsa), Ricinussamen (Ric. communis), Kürbissamen, Sonnenblumensamen (Helianthus annuus), Erdnüssen (Arachis hypogäa), Sesamsamen (Ses. indicum), Cocosnüssen (Cocos nucifera) und von Dumas und Cahaurs auch im weissen Senf, sowie in den Haselnüssen. In verschiedenen dieser Samen sind nur diese Eiweisskörper enthalten (Mandeln, Erdnüsse, Paranüsse, Kürbissamen, Sonnenblumensamen), während in anderen neben diesen noch Körper mit geringerem Gehalt an N vorkommen (Ricinussamen, Sesamsamen und Cocosnüsse). In den Raps- oder Rübsensamen (Brassica Napus) sind sie nicht nachzuweisen und ohne Zweifel gar nicht darin enthalten.

Ob ihr Vorkommen in den Samen in nächster Beziehung steht zu den vielfach beobachteten, von Pfetter als Proteinkörner bezeichneten Gebilden und den Krystalloiden, so dass die Gegenwart dieser gleichzeitig das Vorhandensein jener anzeigt, ist zwar in hohem Grade wahrscheinlich, doch nicht endgültig erwiesen.

3) Neben den Eiweisskörpern enthalten sämmtliche der von mir untersuchten Samen meist nur geringe Mengen anderer Stickstoffverbindungen, so dass die Annahme, es sei sämmtlicher Stickstoff allein in Form der Eiweisskörper vorhanden, als nicht begründet zu bezeichnen ist.

4) Da nun bereits für eine beträchtliche Anzahl von Samen das Vorkommen von dem Conglutin gleich oder ähnlich zusammengesetzten Proteinstoffen mit dem Gehalt von mehr als 18 % N nachgewiesen ist, muss es als unabweisliche Nothwendigkeit betrachtet werden, die bisher übliche Berechnung der Eiweisskörper aus dem bei der Analyse gefundenen Stickstoffgehalt durch Multiplication mit 6,25, welche den Gehalt von 16 % N in den Eiweisssubstanzen zur Voraussetzung hat, für diese Samen oder deren, bei der Thierernährung verwendete Pressrückstande aufzugeben und durch die Berechnung mit dem Factor 5,5 oder N × 5,5, welchem der N-gehalt

von 18,17 % entspricht, zu ersetzen. Nach der üblichen Methode berechnet sich z. B. die Menge der Proteinstoffe in den zur Untersuchung benutzten Erdnusskuchen mit 7,82 % N zu 48,87 %, während dieselbe in Wirklichkeit nur 43,01 % beträgt, wird also um nahezu 6 % zu hoch befunden.

Ich habe in meiner 1872 erschienenen Schrift: „Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen" schon die Nothwendigkeit einer Modification der bisher üblichen Berechnung dargethan, (p. 236—37) und daselbst auch dargethan, dass für alle Samen der Getreidearten und Hülsenfrüchte, da keiner der darin vorkommenden Proteinkörper weniger als 16,66 % N enthält, der Multiplicator 6 zu verwenden sei und nur bei dieser Berechnung eine annähernd richtige Werthzahl erhalten werden könne; doch fand dieser Vorschlag bisher wenig Beachtung und rechnet man heute nach wie vor mit der unzulässigen Zahl 6,25. Nachdem nun aber auch die Untersuchungen Anderer (Sachsse, Barbieri, Weyl) ähnliche Resultate ergeben haben, wie ich sie für Conglutin der Lupinen und Mandeln erhielt, wird man sich wohl kaum noch der Forderung entziehen können, die übliche Berechnungsmethode in den genannten Fällen aufzugeben und die richtigere anzuwenden.

5) Die N-reichen Eiweisskörper enthalten, so weit sie bis jetzt dargestellt und untersucht sind, sämmtlich, mit Ausnahme von Gliadin und dem in Paranüssen vorkommenden Proteinkörper, weniger C als thierisches Eiweiss und Casein; der Unterschied beträgt 1,5—2 %, bei Gliadin und der Paranusssubstanz immer noch 1 %. Damit und mit dem Nachweise des um mehr als 2 % höhern N-gehalts dürfte die Verschiedenheit von einer grössern Zahl thierischer Eiweisskörper zur Genüge erwiesen sein.

6) Der Gehalt dieser Körper an Schwefel schwankt von 0,55 % (Erdnuss) bis 1,37 % (Sesam); es zeigt sich demnach hier dieselbe Verschiedenheit, die bereits bei Untersuchung des Conglutins der Lupinen — 0,91 % und der Mandeln — 0,40—0,45 % — gefunden wurde, so dass zwischen einer an Schwefel armen, 0,4—0,5 % S, und einer daran reicheren, im Durchschnitt 1,0 %, unterschieden werden muss. Die Erdnusssubstanz gleicht dem Conglutin der Mandeln, die von Sesam, Sonnenblume, Cocosnuss dem der Lupinen.

Den bisher bei Proteinsubstanzen nie beobachteten hohen Gehalt an S der aus Sesamsamen mittelst warmen Kochsalzwassers dargestellten Substanz 2,34 %, vermag ich gegenwärtig nur durch

die Annahme einer Beimischung schwefelreicher Substanz zu erklären; möglicherweise aber gibt es auch Eiweisskörper von gleich hohem, oder höherem Gehalt an S.

7) Den aus Lupinen und Mandeln früher dargestellten Eiweisskörper bezeichnete ich, um die Aehnlichkeit seiner Zusammensetzung mit der des Gliadins, dem Bestandtheil des Weizenklebers oder Glutens, anzudeuten, durch den Namen Conglutin und bin nun der Meinung, dass kein genügender Grund vorliegt, diese Bezeichnung mit der von Th. Weyl vorgeschlagenen Pflanzen-Vitellin zu vertauschen.

Da die bis jetzt aus verschiedenen Samen erhaltenen Präparate, das der Paranuss ausgenommen, in der Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander und der des Conglutins abweichen, dürfte es angemessen erscheinen, sie sämmtlich als Conglutin zu bezeichnen. Zu den eingangs erwähnten Substanzen treten noch die in dieser Mittheilung beschriebenen hinzu.

| | Mittelst Kaliwasser. | | | Kochsalzwasser dargestellt. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Erdnuss. | Sonnenblume. | Sesam. | Erdnuss. | Sonnenbl. | Sesam. | Cocosnuss. |
| C = | 51,52 | 51,88 | 52,08 | 51,40 | 51,51 | 51,19 | 50,88 |
| H = | 6,71 | 6,66 | 6,81 | 6,64 | 6,76 | 7,15 | 6,82 |
| N = | 18,13 | 17,99 | 17,86 | 18,10 | 18,21 | 18,38 | 17,87 |
| S = | 0,55 | 0,71 | 1,19 | 0,58 | 0,61 | 1,40 | 1,03 |
| O = | 23,19 | 22,76 | 22,06 | 23,28 | 22,91 | 21,88 | 23,40 |

# XXIII.
# Chemische Notitzen.

Von
**H. Ritthausen.**

## I. Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims.

Die Elementaranalyse des Pflanzenleims (ausgeführt unter Anwendung von O-Gas) hat folgende Resultate gegeben:

1) Pflanzenleim mit 18,13 p.C. N, 0,92 p.C. S, 0,26 p.C. Asche (nach meinen früheren Mittheilungen, dies. Journ. LXXXVI, 258, unter 2), bei 130° getrocknet.

a) 0,282 Grm. gaben 0,541 $CO_2$, 0,1945 HO oder 0,147 C, 0,0216 H.

b) 0,2715 Grm. gaben 0,5215 $CO_2$, 0,170 HO oder 0,1422 C, 0,0188 H.

2) do. mit 17,91 p.C. N, 0,78 S, 0,26 p.C. Asche (dies. Journ. LXXXVI, 258 unter 1), bei 130° getrocknet.

0,355 Grm. gaben 0,6845 $CO_2$, 0,226 HO oder 0,1867 C, 0,0251 H.

Hieraus ergiebt sich als procentische Zusammensetzung:

| | 1. | | 2. | Im Mittel. | Nach Abrechnung d. Asche. |
|---|---|---|---|---|---|
| | a. | b. | | p.C. | p.C. |
| C | 52,48 | 52,40 | 52,59 | 52,49 | 52,6 |
| H | 7,66*) | 6,92 | 7,07 | 6,97 | 7,0 |
| N | 18,13 | | 17,91 | 18,02 | 18,06 |
| S | 0,92 | | 0,78 | 0,85 | 0,85 |
| O | 21,29 | 21,37 | 21,39 | 21,41 | 21,49 |
| Asche | 0,26 | | 0,26 | 0,26 | — |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Günsberg**) erhielt bei der Analyse verschiedener Producte die Zahlen:

C = 52,56 52,68
H = 6,77 6,88
N = 17,45 17,78

*) Diese Zahl ist allem Anschein nach zu hoch und bei Berechnung der Mittelzahlen nicht berücksichtigt.

**) Dies. Journ. LXXXV, 224—225.

Die Uebereinstimmung zwischen den C- und H-Bestimmungen in meinen und Günsberg's Analysen ist befriedigend, nur bei den für N gefundenen Zahlen zeigen sich grössere Differenzen. G. fand 17,45—17,78 und 17,87 p.C. N; da sich einige dieser Bestimmungen den meinigen (17,91, 18,09, 18,13 p.C.) sehr nähern, so scheint es unzweifelhaft, dass einige der von ihm untersuchten Präparate noch nicht völlig rein, oder auch in Folge des Kochens mit Wasser ein wenig zersetzt waren.

Aller von mir dargestellte Leim enthält Schwefel.

## II. Reactionen des Pflanzenleims.

*a) Verhalten des festen und trocknen Leims.*

Gelind erhitzt schmilzt die Masse, zersetzt sich aber bald unter starkem Aufschäumen, nach stärkerem Erhitzen mit Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle.

*Concentrirte Salzsäure* löst in der Wärme zu einer klaren Flüssigkeit von bläulicher Färbung mit deutlichem Schimmer von Braun.

In *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. erfolgt nach kurzem Kochen vollständige Lösung zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich nach dem Erkalten nur wenig trübt, mit Wasser vermischt aber gelbe Flocken abscheidet. Diese lösen sich, abfiltrirt von der gelben salpetersauren Flüssigkeit in KO mit bräunlich-gelbrother Farbe. Während der Auflösung in Salpetersäure bläht sich der Leim stark auf. Dämpfe von Untersalpetersäure bilden sich in nur geringer Menge.

Verdünnte *Phosphorsäure* wirkt in der Kälte langsam und kaum wahrnehmbar, löst aber beim Kochen zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten Leim scheinbar unverändert fallen lässt.

*Weinsäure* (kalt gesättigte Lösung) löst beim Kochen völlig klar; die Lösung ändert sich nicht durch Erkaltung.

*Essigsäure* löst unter allen Verhältnissen leicht und vollständig klar mit schwach gelblicher Färbung. Die Einwirkung der *Kleesäure* dagegen ist sehr unbedeutend.

*Kali* und *Natron* wirken selbst in sehr geringer Menge, und sehr verdünnt angewandt, leicht lösend, in der Kälte

ohne den Pflanzenleim zu verändern, in der Hitze unter *Zersetzung*. 1 Grm. trockner reiner Leim gab mit 22 C.C. Kalilauge, die 0,0438 Grm. KO enthielten, übergossen, innerhalb 12 Stunden ohne Erwärmung eine klare, stark gelb gefärbte Flüssigkeit von noch alkalischer Reaction; die Lösung zeigte mit Nitroprussidnatrium vermischt keine Reaction auf Schwefel, die aber nach kurzem Erhitzen derselben deutlich hervortrat, sehr schön nach Erhitzen mit überschüssiger reiner Kalilauge. Nach Uebersättigung mit Essigsäure fällt der Leim bei Zusatz von Ammoniak mit allen ursprünglichen Eigenschaften.

*Ammoniak* löst weniger leicht als KO und NaO und niemals klar.

*Kalk-* und *Barytwasser* lösen merkliche Mengen von Leim auf und geben verdünnt, sowie in genügender Menge angewandt, klare Flüssigkeiten von etwas gelblicher Farbe.

In Salzlösungen, selbst wenn sie nur wenig Salz enthalten, ist, soweit ich beobachten konnte, der Leim schwerlöslich oder ganz unlöslich.

Frisch gefällter Leim wird von den angegebenen Lösungsmitteln viel schneller und leichter gelöst als getrockneter (durch absoluten Alkohol entwässert).

Mit dem Millon'schen Reagens giebt frisch gefällter Leim oder im Hydratzustande die bekannte schön rothe Färbung, getrocknete Stücke dagegen färben sich braunroth, welche Farbe beim Kochen in Folge von Zersetzung zum Theil verschwindet.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Zuckerlösung zeigt sich vorübergehend gelbe und rothe Färbung, bald aber, nach $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde, tritt das bekannte schöne Violett hervor*); die Lösung, welche in etwa 24 Stunden erfolgt, ist dunkelviolettroth gefärbt, wie auch Günsberg angiebt.

---

*) Günsberg giebt (dies. Journ. LXXXV, 227) den Verlauf dieser Reaction anders an: „Mit etc. — färbt sich der Körper nicht violett; allein der Körper löst sich in der $SO_3$ allmählich, und in dem Maasse, als er sich löst, färbt sich die Lösung anfangs rosenroth und nach vollständiger Lösung (welche etwa nach 24 Stunden erfolgt) dunkelviolettroth". — Ich habe in allen Versuchen die Reaction, wie oben angegeben, erhalten.

*b) Reactionen der wässrigen, essigsauren, alkoholischen Lösung und der Lösung in Kali.*

In kaltem Wässer lösen sich nur sehr geringe Mengen Pflanzenleim auf; doch giebt Gerbsäure noch eine immerhin bemerkenswerthe Fällung von weissen Flocken.

Basisch-essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zinkoxyd, salpetersaures Silberoxyd, verursachen nur sehr schwache Trübung; in heisser gesättigter Leimlösung wird nur durch schwefelsaures Zinkoxyd eine stärkere Trübung hervorgebracht. Salpetersaures Quecksilberoxydul trübt sehr stark und scheidet nach einiger Ruhe unter Klärung der Flüssigkeit, weisse Flocken ab.

Die violblaue Färbung, welche beim Kochen von essigsaurer Leimlösung nach Zusatz von wenig Kupfervitriol und Kali sich bildet, ist bei kalt gesättigter Lösung in Wasser kaum wahrnehmbar, deutlich hervortretend bei heiss gesättigter Solution.

Schwefelsaures Eisenoxyd mit Ammon vermischt bis zur blutrothen Färbung giebt zu Leimflüssigkeit hinzugefügt beim Kochen die für thierischen Leim bezeichnende Reaction d. h. einen orangefarbigen bis bräunlichen Niederschlag, welcher sich zu einer etwas elastischen Masse zusammensetzt.

*Die Lösung in Kali* giebt mit den meisten Metallsalzen käsigflockige Niederschläge: Quecksilberchlorid fällt weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, flockig zusammenballend; ähnlich fällen Bleiessig, Zinkvitriol, salpetersaures Silber; Platinchlorid, Kupfervitriol, Eisenchlorid geben farbige Niederschläge (gelb — blau — gelbbräunlich); wässrige und alkoholische Jodlösung fällen nicht, scheiden aber bräunliche Flocken ab, wenn noch wenig Jodkalium zugefügt wird.

Kohlensäure oder lösliche kohlensaure Salze, essigsaures Blei, Alaun, Ferrocyankalium, Kalksalze etc., trüben die Lösung, die sich indess unter Abscheidung unveränderten Leims nach einiger Zeit völlig klärt.

*In essigsaurer Lösung* bewirken die meisten der genannten Metallsalze Abscheidung unveränderten Leims; nach

Zufügung der Salzlösung erscheint sie milchig trübe, klärt sich aber nach längerem Stehen, indem sich der Leim klar und firnissartig absetzt. Quecksilberchlorid trübt gar nicht fällt aber nach Zusatz von KO weisse käsige Flocken. Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd, mit etwas Ammon vermischt, geben beim Kochen mit der Lösung die oben bezeichneten Niederschläge. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt sofort starke Fällung in weissen käsigen Flocken.

*Bei alkoholischer Lösung*, die nur wenig Alkohol enthielt, beobachtete ich Trübung nur durch Sublimat und Eisenchlorid, Fällung durch salpetersaures Quecksilberoxydul.

## III. Zur Darstellung des Pflanzenleims.

Die Form dieser Substanz, in welcher sie dem thierischen Leim oder der Gelatine des Handels täuschend ähnlich erscheint, gewinnt man am besten, wenn man gesättigte alkoholische Lösung in flachen Gefässen, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; während des Trocknens löst sich die dünne Platte in Folge starker Zusammenziehung von selbst von der Unterlage los. Die Masse ist in nicht zu dicker Schicht klar und durchsichtig, etwas gelblich oder auch schmutzig-gelb gefärbt und sehr spröde.

## IV. Cholesterin im Fett des Weizens.

In meinen ersten Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers*) gedachte ich eines in *blättrigen Krystallen* auftretenden Fettes, das aus dem gelben öligen Fettgemisch sich ausscheidet und aus einer ätherischen Lösung bei sehr langsamer Verdunstung des Aethers einmal in $1\frac{1}{2}$ Zoll langen sehr dünnen Krystallen von sehr geringer Masse erhalten wurde.

Es gelang, die Krystalle durch Filtriren und wiederholtes Auflösen der auf dem Filter zurückgebliebenen Masse in Aether und Auskrystallisiren bei langsamer Verdunstung

*) Dies. Journ. LXXXV, 212.

des Lösungsmittels zu isoliren und in reinem Zustande zu gewinnen.

Die Krystalle lösen sich leicht in Aether, schwieriger in absolutem Alkohol; wässriger Alkohol fällt aus der Lösung in Aether die Substanz in sehr kleinen blättrigen perlmutterglänzenden Krystallen, wogegen sie bei langsamer Verdunstung des Aethers in lose bedecktem Gefäss in ziemlich grossen dünnen Blättern, deren Winkel messbar scheinen, und die einzeln betrachtet klar und glänzend sind, in Masse weisslich und perlmutterglänzend, krystallisirt erhalten wird.

Die Ausbeute aus etwa 15 Pfd. Weizenmehl betrug im Ganzen nrr einige Decigrammen, so dass es unmöglich war, die Natur der Substanz genauer durch Analyse festzustellen.

Nachdem Bencke*) Cholesterin als Bestandtheil in verschiedenen Pflanzenfetten aufgefunden, war es mir bei dem ausgezeichneten Aussehen der von mir erhaltenen Substanz höchst wahrscheinlich, dass diese *Cholesterin* sei.

Ich prüfte sie mittelst der von H. Schiff für Cholesterin angegebenen Reaction**); das Gemisch von 3 Vol. concentrirter $SO_3$ und 1 Vol. mässig verdünnten Eisenchlorids gab bei vorsichtigem Verdampfen *violette* bis *blaue Färbung*. Diess Verhalten, so wie das gegen $NO_5$ und Ammon, gegen verdünnte $SO_3$ (nach Moleschott***) lassen keinen Zweifel, sofern die Reactionen charakteristisch sind, dass die Substanz *Cholesterin* sei.

Bei Behandlung mit $SO_3$ tritt schwach ein an Benzoësäure erinnernder stechender Geruch auf; möglicherweise ist die Substanz eine der Verbindungen des Cholesterins mit Benzoësäure, welche Berthelot künstlich darstellte†) — ein *Cholesterid*.

Da mir nur sehr geringe Menge Substanz zur Verfügung steht, vermag ich nicht zu entscheiden, ob eine Täuschung vorliegt oder nicht.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXII, 249.
**) Dies. Journ. LXXXII, 384.
***) Dies. Journ. LXIV, 405.
†) Dies. Journ. LXXVII, 3.

## V. Trimethylamin aus Weizenbrand.

Im Jahre 1857 hatte ich Gelegenheit, von einem stark brandigen Weizenfelde, das den eigenthümlichen Fischgeruch weit hin verbreitete, selbst so viel brandige Körner zu sammeln, dass ich eine kleine Quantität Trimethylamin, welches ich als Ursache des Gestankes ansah, darstellen konnte. Ich destillirte mit Kalkmilch und liess das Flüchtige durch Salzsäure gehen; der unangenehme Fischgeruch trat dabei äusserst intensiv auf, und bei der grossen Flüchtigkeit der Base wurde durch ClH, wie es schien, nicht die ganze Menge derselben gebunden. Die Salzsäure dampfte ich, nach Zusatz von $PtCl_2$, vorsichtig bis nahe zur Trockne, versetzte dann mit absolutem Alkohol und Aether, wobei *Platinsalmiak* ungelöst blieb (der Pt-Gehalt dieses Rückstandes ergab sich nach einer Bestimmung zu 44,1 p.C., denn 0,752 Grm. gaben 0,332 Grm. Pt), die sonst noch vorhandenen Salze aber sich lösten. Aus dieser Lösung wurde nach vorsichtigem Zusatz kleiner Mengen Platinchlorid durch Verdampfen, Auflösen in wenig absolutem Alkohol ein Platinsalzrückstand endlich erhalten, der 36,9 p.C. Pt enthielt: 0,103 Grm., gaben 0,038 Pt = 36,9 p.C.

Die Formel $C_6H_9NPtCl_2$ verlangt 37,3 p.C. Pt.

Zu untersuchen, ob die Base Trimethylamin oder Propylamin sei, habe ich damals unterlassen, da ich auf Grund der Untersuchungen von Hoffmann, Winkler ohne Weiteres angenommen, dass sie Trimethylamin sei. Später fand ich im Jahresbericht von Kopp, Liebig und Wöhler, 1854, p. 479 die Notiz, dass Walz im Brand des Weizens, des Spelzes und der Gerste Propylamin durch Destillation mit Alkalien erhalten. Eine im Jahr 1861 versuchte Darstellung der Base aus allerdings nur kleinen Quantitäten brandiger Körner von starkem Geruch, lieferte zu wenig Material, als dass ich die Probe mit Jodmethyl sicher ausführen konnte. Propylamin ist indess nur in wenigen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen worden.

# XXIV.

# Ueber die Verwandlung des Glycerins in Zucker ausserhalb des thierischen Organismus.

Von

Cand. med. **Perls***).

(Aus d. Königsb. medic. Jahrb. Bd. III, p. 341.)

Im Archiv für holländ. Beitr. (Bd. III, Heft I, 1861) hat J. van Deen darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man durch eine verdünnte Glycerinlösung den galvanischen Strom gehen lässt, oder eine Lösung von 1 Theil $NO_5$ und 3 Theile Glycerin erwärmt, man eine Substanz erhält, die die chemischen Zuckerproben giebt, gährungs- und krystallisationsfähig ist. Er meint in dieser Substanz einen nicht depolarisirenden Zucker gefunden zu haben, der der von Lehmann (Handb. d. physiolog. Chem. 1859, p. 134) vermutheten Zwischenstufe $C_6H_6O_6$ zwischen Glycerin ($C_6H_8O_6$) und Glycerinsäure ($C_6H_6O_8$) entspricht. Die Bildung dieses Zuckers sollte über die Function der Leber einen wichtigen Aufschluss geben, und musste daher einer näheren Untersuchung würdig erscheinen. Verschiedenes in van Deen's Angaben erregte mir jedoch sogleich einige Zweifel.

---

*) Ich veranlasste Herrn Perls im Anfange dieses Jahres die Angaben van Deen's zu prüfen und erhielt von ihm bereits im Juli ein Manuscript, welches die Resultate seiner Untersuchungen zusammenstellte. Der Druck desselben verzögerte sich leider, und so kam es, dass durch die seitdem publicirte Arbeit Dr. Huppert's die ganze Frage bereits ihre Erledigung fand, bevor Perls' Angaben mitgetheilt werden konnten. Da jedoch die letzteren Einzelnes geben, was wir in Huppert's Abhandlung vermissen, die Bestätigung aber der letzteren in ihren wesentlichen Punkten durch eine ganz selbstständige anderweitige Untersuchung bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wohl von Werth erscheint, so stehe ich nicht an, auch jetzt noch die vorstehende Mittheilung zu veröffentlichen.

v. Wittich.

Abdruck a. d. »Landw. Versuchs-Stationen«, ed. Prof. Dr. F. Nobbe. Bd. XVI. 1873.

# Untersuchungen über den Einfluss einer an Stickstoff und Phosphorsäure reichen Düngung auf die Zusammensetzung der Pflanze und der Samen von Sommerweizen.

Von

**H. Ritthausen** und Dr. **R. Pott.**

(Mitgetheilt von Ritthausen.)

Aus verhältnissmässig zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, dass die stickstoffreichen Dünger, namentlich wenn sie in etwas grösserer Menge angewandt werden, meist eine Erhöhung des Gehaltes der producirten Pflanzenmasse an Stickstoff, resp. Eiweisskörpern zur Folge haben; dasselbe ist auch für Wurzelgewächse. Kartoffeln, Rüben u. s. w., zweifellos nachgewiesen worden.

Viel weniger bestimmt erweisen sich die Resultate, welche bei Untersuchung der unter gleichen Umständen erbauten Samen erlangt wurden. Während die älteren Versuche von Hermbstädt[1]) und Boussingault[2]) darthun, dass bei reichlicher Düngung des Bodens mit stickstoffreichen Substanzen Weizen- und Roggensamen im Gehalt an Eiweisskörpern beträchtlich zunehmen, ergeben die von John in Hohenheim, ferner die von Lawes und Gilbert angestellten Untersuchungen das entgegengesetzte Resultat, wonach sich der Gehalt der Samen an diesen Substanzen mehr oder weniger vermindern soll, und A. Müller findet bei Analysen der nach verschiedener Düngung gebauten

[1]) Schweigger, Journ. 46, 278—285; Erdmann, Journ. für techn u. ökonom. Chemie XII, 1—53 (1832). Siehe auch: Wolff, die chemischen Forschungen auf dem Gebiet der Agriculturchemie p. 386—88.

[2]) Boussingault, die Landwirthschaft I, p. 290—291.

Gerste keinen wesentlichen Unterschied in der Zusammensetzung [1]).

Hiernach müsste es mindestens zweifelhaft erscheinen, dass stickstoffreiche Düngung einen bestimmten Einfluss auf den Gehalt der Samen an Proteinstoffen äussere.

Verschiedene Erfahrungen und hinlänglich erwiesene Thatsachen deuten indess mit ziemlicher Bestimmtheit auf einen Zusammenhang zwischen vermehrter oder verminderter Zufuhr an Stickstoff und grösserem oder geringerem Gehalt der Samen an Eiweisskörpern hin. Die bei Weizen insbesondere, — aber auch bei andern Getreidearten, — so oft beobachteten verhältnissmässig hohen Gehalte an Stickstoff, welche man wesentlich als durch klimatische Verhältnisse bedingt anzusehen gewohnt ist, drängen zu der Annahme eines solchen Zusammenhangs, wenigstens erscheint die Erklärung, nach der sie ausschliesslich Folge klimatischer Verhältnisse seien, so unbestimmt, allgemein und unbefriedigend, dass man nach andern, näherliegenden Erklärungsgründen suchen muss. Nachdem ich nun auch bei der Analyse ziemlich zahlreicher, in Poppelsdorf gezogener Weizen solche Mengen an Stickstoff gefunden hatte, welche bisher hauptsächlich nur an südrussischen Weizen beobachtet waren [2]), und die den Verhältnissen entsprechend nicht dem Klima zugeschrieben werden konnten, war es nahe gelegt, einige Versuche und Untersuchungen zur Entscheidung der Frage anzustellen.

Ich theile nun im Folgenden die Ergebnisse einer ersten Reihe solcher Versuche mit, welche auf dem Versuchsfelde der Akademie Poppelsdorf im Sommer 1872, bezüglich der chemischen Untersuchung der Ernteproducte im Laboratorium der Versuchs-Station im Winter 1872—73 ausgeführt wurden.

## A. Ausführung der Versuche.

Die Ausführung der Versuche, so weit es sich um die Gewinnung des zur Untersuchung geeigneten Materials handelte,

---

[1]) Stöckhardt, Zeitschrift für deutsche Landwirthe 1855, p. 172—174.

[2]) Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten u. s. w. (Bonn, bei Max Cohen und Sohn) p. 10—13 und 74—79.

hatte Hr. Dr. Oemichen (jetzt Prof. in Jena) freundlichst übernommen, und sind unter dessen Leitung die erforderlichen Arbeiten auf den Versuchsflächen ausgeführt worden. Die Dünger wurden von Hrn. Dr. Pott abgewogen und in seiner Gegenwart auf die betreffenden Feldchen gestreut. Die gemähten Weizen brachte man, in Garben gebunden, zum Trocknen auf den luftigen Laboratoriumboden, wo sie nach geeigneter Zeit in meiner und des Hrn. Dr. Oemichen Gegenwart entkörnt, und die Wägung, so wie Bezeichnung der erhaltenen einzelnen Ernteproducte von mir selbst ausgeführt wurden.

Die einzelnen Versuchsfeldchen, von je 15 □Meter Grösse empfingen die folgenden, im Frühjahr aufgestreuten und möglichst tief untergeharkten Düngungen:

| | | |
|---|---|---|
| Nr. | I. | Ungedüngt. |
| » | II. | 2,5 Kilo schwefelsaures Ammoniak |
| » | III. | 2,5 » do. |
| | | 4,0 » Baker-Guano-Superphosphat |
| » | IV. | 4,0 » Superphosphat. |
| » | V. | 3,0 » salpetersaures Natron |
| » | VI. | 3,0 » do. |
| | | 4,0 » Superphosphat. |
| » | VII. | Ungedüngt. |
| » | VIII. | 4,0 Kilo Superphosphat. |
| » | IX. | 1,25 » schwefelsaures Ammoniak. |
| | | 2,00 » salpetersaures Natron. |
| » | X. | wie 9, und |
| | | 4,0 Kilo Superphosphat. |
| » | XI. | 6 Kilo Superphosphat. |
| » | XII. | Ungedüngt. |

Es wurden die gewählten Salze absichtlich in aussergewöhnlich grossen Mengen[1]) angewandt, da es für den Zweck der Untersuchung als nebensächlich anzusehen war, welchen Einfluss die grösseren Gaben an Stickstoff auf die Steigerung oder Verminderung der Körner- und Strohproduction ausübten.

Die Möglichkeit, dass bei gleichzeitiger Verwendung von Phosphorsäuredünger eine noch weitere Erhöhung des Gehalts

[1]) Die Berechnung ergiebt z. B. für Versuch 2 = 354 Kilo N, für Vers. 5 = 336 Kilo N. pr. Hectare oder 90,5 Kilo, 86 Kilo N pr. preuss. Morgen.

der Samen an Proteinstoffen herbeigeführt werden könnte, gab Veranlassung zu den entsprechenden Versuchen mit gemischten Düngern und mit unvermischtem stickstoffarmen Superphosphat.

Als anzubauende Frucht wählte ich für diesen ersten Versuch, dessen Ausführung ich erst im Winter 1871—72 beschloss, Sommerweizen, weil nach den zahlreich vorliegenden Thatsachen in Bezug auf die Zusammensetzung des Weizens überhaupt, angenommen werden durfte, dass sich der vermuthete Einfluss stickstoffreicher Düngung vor Allem an dieser Frucht würde constatiren lassen.

## Ernteergebnisse.

Die Wägung der Ernteproducte ergab Folgendes:

| Nr. des Feldes | Düngung | Gewicht der Körner Kilo | Stroh Kilo | Spreu Kilo |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Nicht gedüngt | ,84 | 5,53 | 0,75 |
| 7 | | nicht bestimmt | | |
| 12 | | 2,57 | 5,48 | 0,73 |
| 4 | Superphosphat | 2,43 | 7,59 | 0,79 |
| 8 | | 2,99 | 6,24 | 0,78 |
| 11 | | 2,74 | 5,86 | 0,89 |
| 2 | Stickstoffdünger | 2,21 | 6,82 | 1,05 |
| 5 | | 2,38 | 6,45 | 0,81 |
| 9 | | 2,32 | 6,35 | 0,93 |
| 3 | Stickstoffdünger u. Superphosphat | 2,30 | 7,65 | 1,05 |
| 6 | | 2,04 | 6,68 | 0,81 |
| 10 | | 1,75 | 5,92 | 0,84 |

Von nachtheiligem Einfluss auf die Körnerbildung war es bei sämmtlichen mit Stickstoff gedüngten Parcellen, dass sich die Pflanzen nach dem Schossen in Folge einiger starken Regengüsse lagerten; im übrigen unterschieden sich diese von denen der andern Felder durch eine sehr dunkelgrüne Farbe und eine verhältnissmässig üppige Entwicklung der Halme und Blätter. Messung und Wägung einiger, kurz vor dem Schossen geschnittener Pflanzen von verschiedenen Feldern zeigte auch, dass die Stickstoffpflanzen die übrigen an Gewicht oder auch Höhe meist übertrafen.

| Nr. | Düngung | Tag der Bestimmung | Durchschnittliche Höhe Centim. | Durchschnittsgewicht einer Pflanze in Grammen |
|---|---|---|---|---|
| 7 | Ungedüngt | 1. Juli | 65,6 | 4,77 |
| 12 | Ungedüngt | 1. Juli | 81,4 | 5,30 |
| 4 | Superphosphat | 26. Juni | 90,0 | 5,08 |
| 8 | Superphosphat | 1. Juli | 66,4 | 4,66 |
| 11 | Superphosphat | 1. Juli | 69,0 | 5,27 |
| 2 | schwefels. Ammon. | 26. Juni | 100,0 | 5,95 |
| 5 | Natronsalpeter | 26. Juni | 94,0 | 4,34 |
| 9 | schwefels. Ammon. Natronsalpeter | 1. Juli | 73,6 | 6,16 |

## B. Analysen der Grünpflanzen und des Strohes.

### a. Grünpflanzen.

Zur Analyse wurden 3—4 der dicht über dem Boden geschnittenen Pflanzen, frei von anhängenden Thautröpfchen und Bodentheilchen rasch zu feinem Häcksel zerschnitten und nach Bestimmung des Wassers darin im Mörser vollständig zu feinem Pulver zerrieben. Es war für den beabsichtigten Zweck genügend, ausser dem Gehalt an Wasser, die Menge der Asche und des Stickstoffs zu ermitteln, letztere in allen Fällen durch Bestimmung mittelst Platinchlorid und Wägung des aus dem Platinsalmiak erhaltenen Platins.

Die Bestimmungen, welche bei diesen Grünpflanzen sowohl, wie bei Stroh ausschliesslich von Hrn. Dr. Pott ausgeführt sind, ergaben folgende Resultate.

| Nr. des Feldes | Düngung | Tag der Entnahme der Pflanzen | In 100 Gewth. frischer Pflanzen: Wasser | Trockensubstanz |
|---|---|---|---|---|
| | | | Proc. | Proc. |
| 7 | Ungedüngt | 1. Juli | 75,22 | 24,78 |
| 12 | Ungedüngt | 1. Juli | 73,07 | 26,93 |
| 4 | Superphosphat | 26. Juni | 79,15 | 20,85 |
| 8 | Superphosphat | 1. Juli | 77,20 | 22,88 |
| 11 | Superphosphat | 1. Juli | 76,45 | 23,55 |
| 2 | schwefls. Ammon. | 26. Juni | 78,04 | 21,96 |
| 5 | Natronsalpeter | 26. Juni | 79,18 | 20,82 |
| 9 | Ammoniaksalz u. Salpeter | 1. Juli | 75,52 | 24,48 |

In den bei 110° getrockneten Substanzen gefunden.

| Nr. | Asche | Stickstoff | | Stickstoff berechnet auf Proteinstoffe: |
|---|---|---|---|---|
| | Proc. | Proc. | | Proc. |
| 7 | 7,92 | 1,80 | | 10,8 |
| 12 | 7,23 | 1,56 | 1,50 | 9,0 |
| | | 1,45 | | |
| 4 | 9,67 | 2,34 | | 14,04 |
| 8 | 8,59 | 2,01 | | 12,06 |
| 11 | 8,23 | 2,17 | | 13,02 |
| | 8,36 | | | |
| 2 | 7,92 | 2,91 | | 17,46 |
| 5 | 6,33 | 3,03 | | 18,18 |
| | 6,40 | | | |
| 9 | 6,68 | 2,92 | | 17,52 |

b. Stroh.

Das Stroh wurde in einer Quantität von etwa 500 Grm. zu Häcksel zerschnitten und nach vorausgegangenem Trocknen bei 110° mittelst einer Strohmahlmühle theilweise zu Pulver vermahlen. Die Resultate der Bestimmungen sind:

| Nr. des Feldes | Düngung | Wassergehalt des gemahlenen Strohs | Gehalt der Trockensubst. an. Asche | Stickstoff | Proteinstoffe, ber. aus dem Stickstoff: |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| 1 | Ungedüngt | 5,84 | 6,80 | 0,66 | 3,96 |
| 7 | | 4,65 | 6,44 | 0,49 | 2,94 |
| 12 | | 5,22 | 5,63 | 0,57 | 3,42 |
| 4 | Superphosphat | 4,89 | 7,70 | 0,62 | 3,72 |
| 2 | schwefel. Ammon. | 4,58 | 6,41 | 0,99 | 5,94 |
| 5 | salpeters. Natron | 4,75 | 5,07 | 0,63 | 3,78 |
| 9 | Ammoniaksalz u. Salpeter | 5,86 | 5,44 | 0,87 | 5,22 |
| 10 | Ammoniaksalz Salpeter u. Superphosphat | 4,84 | 5,97 | 0,94 | 5,64 |

Als Mittelwerthe für den Gehalt von a und b an N, resp. Proteinstoffen findet man:

| | a. Grünpflanzen | | b. Stroh | |
|---|---|---|---|---|
| | N Proc. | Proteinstoffe [1] Proc. | N | Proteinstoffe |
| 1) Ungedüngt | 1,65 | 9,9 | 0,57 | 3,42 |
| 2) Superphosphat | 2,17 | 13,02 | 0,62 | 3,72 |
| 3) N-Düngung | 2,95 | 17,70 | 0,86 | 5,16 |

und verhalten sich diese Zahlen, 1 = 100,

1 = 2 = 3 1 = 2 = 3.
wie 100 = 131 = 179; 100 = 108 = 151.

---

Die Resultate bestätigen mit hinlänglicher Deutlichkeit die aus anderweiten Untersuchungen schon bekannte Erfahrung:

dass bei vermehrter Zufuhr von Stickstoffnahrung, sei es in Folge directer Düngung des Bodens mit stickstoffreichen Substanzen oder in Folge der Einwirkung anderer zur Düngung verwandten Materien auf den im Boden in unlöslicher oder schwer löslicher Verbindung vorhandenen Stickstoff, die Bildung von Proteinstoffen in den Pflanzen erheblich gesteigert wird, so dass Pflanzenmassen bisweilen von beträchtlich höherem Gehalt an diesen Substanzen erzeugt werden.

Der Einfluss der N-Düngung zeigt sich deutlich noch bei dem reifen Halme, beim Stroh, welches 50 % Proteinstoffe mehr als »ungedüngt« und ca. 40 % mehr als das mit Superphosphat erzeugte Product enthielt.

---

[1]) Die Proteinstoffe sind immer aus dem gefundenen N durch Vervielfältigung mit 6 berechnet worden, wenn auch noch nicht bewiesen ist, dass diese Körper in der Pflanze und im Stroh des Weizens die Zusammensetzung besitzen, welche sie (im Mittel) in den Samen zeigen. Bei der Berechnung konnte ferner auf einen Gehalt von N als Ammoniak oder Salpetersäure nicht Rücksicht genommen werden, da die Bestimmung dieser etwa vorhandenen Substanzen unterblieben ist.

Dass die Superphosphat- oder Phosphorsäuredüngung für sich allein schon auf eine Vermehrung der Eiweisskörper in den Pflanzen hinwirkte, kann nicht befremden; wenn man erwägt, dass die Phosphorsäure den Uebergang des Bodenstickstoffs aus unlöslichen in lösliche Verbindungen und in die Gewächse, selbst aber auch in etwas grösserer Quantität von diesen aufgenommen die Bildung von Proteinstoffen begünstigen kann, so erscheint dieser Erfolg der Düngung als der Bedeutung der Phosphorsäure entsprechend.

In dem Resultat der Ammoniak- und der Salpetersäuredüngung zeigt sich, ausser bei Stroh (Vers. 5), kein Unterschied.

Der Erwähnung werth ist es, dass die Phosphorsäuredüngung eine Zunahme des Gehalts an Aschenbestandtheilen bei den Grünpflanzen, wie auch beim Stroh, gegenüber den nicht oder mit Stickstoff allein gedüngten Pflanzen zur Folge hatte. Die Erklärung dieser vielleicht schon öfter beobachteten Thatsache bietet indess keine Schwierigkeiten.

## C. Untersuchung der geernteten Samen.

### I. Beschaffenheit der Samen.

Der angewandte Saatweizen, eine in Poppelsdorf schon seit längerer Zeit angebaute Sorte, war völlig glasig und hart und von dunkler Farbe; Körner von anderer Beschaffenheit konnten auch bei Untersuchung grösserer Mengen nicht aufgefunden werden.

Sehr verschieden jedoch waren die von den einzelnen Feldern geernteten Samen.

Die Samen der ungedüngten Felder, Nr. 1, 7, 12, waren vorwiegend halbmehlige oder übergehende und hellfarbige Körner, gross und voll, mit glatten und glänzenden Oberflächen; auch die glasigen Körner zeigten die letztgenannten Eigenschaften.

Von ziemlich genau derselben Beschaffenheit erwiesen sich die Samen der mit Superphosphat oder Phosphorsäure gedüngten Abtheilungen Nr. 4, 8 und 11, doch variirten

sie mehr in der Grösse; die Zahl der kleinen, vorwiegend glasigen Körner war dem Augenschein nach gleich der der grossen.

Die Stickstoffdüngung, Nr. 2, 5 und 9, erzeugte nur kleine, jedoch gut ausgebildete Körner, durchweg hart, glasig und dunkelfarbig.

Von der Mischdüngung in Nr. 3, 6 und 10 wurden ebenso, wie bei reiner Stickstoffdüngung, nur kleine harte, glasige und dunkle Körner, nebst einer nicht geringen Anzahl verschrumpfter, unausgebildeter Körner gewonnen.

Um für die Grösse der Körner einen etwas bestimmteren Ausdruck zu gewinnen, wurden die in einem offenen Glase mit abgeschliffenem Rande von 52 CC. Wasser Inhalt sorgfältig abgemessenen Volumen nach Körnerzahl untersucht. Die Zählung ergab für

| Nr. | | Körner | Mittel: |
|---|---|---|---|
| 12 | Ungedüngt | 1298 | 1306 = A |
| 1 | | 1309 | |
| 7 | | 1312 | |
| 4 | Phosphorsäure-Düngung | 1330 | 1339 = B |
| 8 | | 1339 | |
| 11 | | 1347 | |
| 9 | Stickstoff-Düngung | 1372 | 1413 = C |
| 5 | | 1382 | |
| 2 | | 1484 | |
| 6 | Stickstoff und Phosphorsäure | 1351[1] | 1451 = D |
| 3 | | 1422 | |
| 10 | | 1581 | |

Es hatte demnach schwefelsaures Ammoniak, auch in Verbindung mit Superphosphat, nach 2, 3 und 10 die kleinsten Körner erzeugt (was theilweise wohl als Folge des Lagerns der Halme anzusehen ist); sieht man jedoch von den erheblichen Differenzen bei Stickstoff- und Mischdüngung ab und hält sich nur an die Mittelzahlen, so ist das Verhältniss der Körnermenge

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| in | A | = | B | = | C | = | D |
| = | 100 | = | 102 | = | 108 | = | 111. |

[1]) Die unausgebildeten, verschrumpften und leeren Körner sind in allen Fällen vor der Abmessung ausgelesen und entfernt worden.

Die Grösse des Korns steht natürlich im umgekehrten Verhältniss zur Körnerzahl.

II. Gehalt an Wasser, Stickstoff, Asche und Phosphorsäure.

Bei Analyse der Samen, des Mehls und der Bestimmung des auswaschbaren Klebers sind alle die Methoden festgehalten worden, welche ich in meiner Schrift: »Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen« an den betreffenden Stellen angegeben habe. Zur Aschebestimmung wurden die Körner vorher gewaschen.

a. Körner.

| | Nr. | Düngung | Wasser Proc. | Getrocknete Substanz: Stickstoff Proc. | Getrocknete Substanz: Phosphors. Proc. | Getrocknete Substanz: Asche Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | 1 | Ungedüngt | 13,42 | 2,78 | 1,27 | 2,96 |
| | 7 | | 13,59 | 2,64 | — | 2,72 |
| | 12 | | 13,91 | 2,39 | — | 2,72 |
| B. | 4 | Phosphorsäure-Düngung | 13,16 | 3,14 | 1,40 | 2,27 |
| | 8 | | 13,80 | 4,77 | — | 2,45 |
| | 11 | | 13,53 | 2,56 | — | 2,52 |
| C. | 2 | Stickstoff-Düngung | 13,94 | 3,44 | 1,03 | 2,29 |
| | 5 | | 13,71 | 3,39 | 1,20 | 2,51 |
| | 9 | | 13,45 | 3,48 | 1,02 | 2,50 |
| D. | 3 | Phosphorsäure- und Stickstoff-Düngung | 13,45 | 3,82 | 1,23 | 2,76 |
| | 6 | | 13,71 | 3,36 | 1,02 | 2,73 |
| | 10 | | 13,65 | 3,68 | 1,11 | 2,96 |
| | Saatweizen | | 13,82 | 2,60. | | |

Als Maximum der gefundenen Mengen Stickstoff berechnen sich für

| A. | B. | C. | D. |
|---|---|---|---|
| 2,60 | 2,82 | 3,43 | 3,58% |

und entsprechen diese Mengen den Verhältnissen

= 100 = 108 = 132 = 138.

Demnach hat

1) die Phosphorsäuredüngung allein eine Zunahme des Stickstoffgehalts der Samen um . . 8%
2) die Stickstoffdüngung der Samen um . . . 32 »
3) die Stickstoff- und Phosphorsäuredüngung der Samen um . . . . . 38 »

bewirkt.

b. Mehl.

Das Mehl wurde durch Mahlen einer jedesmal rein gelesenen Quantität Samen (250 Grm.) auf einer Bogardus-Mühle, wie sie Prof. Mohr in seiner »pharmaceutischen Technik« beschreibt, und Sieben des zuletzt gewonnenen Mahlproducts durch ein sehr feines Haarsieb im Laboratorium selbst hergestellt. Da mit diesen Mühlen die einzelnen Schichten des Korns gleichmässiger, als mit andern, zerrieben werden, und eine Sonderung des Mehls in verschiedene Sorten (gröbere und feinere) nicht stattfand, so ist das Mehl häufig reicher an Proteinsubstanz als das Korn, hat aber nicht die Feinheit und das schöne Ansehen der bessern Mehlsorten des Handels.

1) Gehalt des Mehls an

| | | | bei 110° getrocknet | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Wasser | Stickstoff | Proteinsubsanz | Asche |
| A. | 1 | Ungedüngt | 14,50 | 3,08 | 18,48 | — |
| | 7 | | 14,81 | 2,54 | 15,24 | — |
| | 12 | | 14,81 | 2,60 | 15,60 | 2,60 |
| B. | 4 | Phosphorsäure-Düngung | 14,56 | 3,14 | 18,84 | 2,01 |
| | 8 | | 14,97 | 2,66 | 15,96 | 2,17 |
| | 11 | | 14,25 | 2,90 | 17,40 | 2,58 |
| C. | 2 | Stickstoff-Düngung | 14,04 | 3,64 | 21,84 | 1,81 |
| | 5 | | 14,60 | 3,56 | 21,36 | 1,90 |
| | 9 | | 12,91 | 3,70 | 22,20 | 2,51 |
| D. | 3 | Phosphorsäure u. Stickstoff | 13,92 | 4,06 | 24,36 | 2,23 |
| | 6 | | 14,43 | 3,70 | 22,20 | 1,85 |
| | 10 | | 14,21 | 3,77 | 22,62 | 2,16 |
| | | Saatweizen | 16,14 | 2,81 | 16,86 | |

Als Mittelzahlen findet man für

| | A. | B. | C. | D. |
|---|---|---|---|---|
| Stickstoff | 2,74 | 2,90 | 3,63 | 3,84 % |
| Proteinsubstanz | 16,44 | 17,40 | 21,78 | 23,04 » |

und entsprechen diese dem Verhältniss

100 = 106 = 132 = 140

welche mit den Verhältnisszahlen des ganzen Kerns nahe übereinstimmen.

2) Gehalt an auswaschbarem Kleber.

Von je 20 Grm. Mehl wurde nach dem Einteigen mit Gipswasser der Kleber mit hartem, kühlen Brunnenwasser ausgewaschen, frisch gewogen, dann bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet (s. Ritthausen, die Eiweisskörper u. s. w. p. 4 und 8—9).

| | Nr. | frischer Kleber in 100 Th. lufttr. Mehl | Gehalt des frisch. Klebers an Trockensubst. | Kleber, getrocknet ber. auf 100 Th. wasserfreies Mehl |
|---|---|---|---|---|
| | | Proc. | Proc. | Proc. |
| A. | 1 | 46,17 | 33,15 | 17,91 |
| | 7 | 40,42 | 31,97 | 15,17 |
| | 12 | 40,62 | 32,41 | 15,45 |
| B. | 4 | 41,58 | 32,11 | 15,63 |
| | 8 | 44,97 | 31,13 | 16,46 |
| | 11 | 47,43 | 32,68 | 18,02 |
| C. | 2 | 61,13 | 32,26 | 22,94 |
| | 5 | 61,46 | 31,34 | 22,56 |
| | 9 | 64,08 | 30,29 | 22,65 |
| D. | 3 | 67,29 | 31,12 | 24,72 |
| | 6 | 64,08 | 29,82 | 22,33 |
| | 10 | 68,18 | 32,13 | 25,57 |
| Saatweizen | | 39,25 | 32,00 | 14,96 |

Die Mittelwerthe sind für

| | A. | B. | C. | D. |
|---|---|---|---|---|
| frischer Kleber | 42,40 | 44,76 | 62,22 | 66,51 % |
| trockner Kleber | 16,17 | 16,70 | 22,71 | 24,20 » |

und die Verhältnisszahlen für trocknen Kleber

100 = 103 = 104 = 149.

3) Gehalt an reinem Kleber.

Da die N-gehalte der Kleber immer etwas verschieden sind, wurden sie für die Kleber 5—42 und den des Saatweizens besonders bestimmt.

Berechnet man nun aus dem N-gehalt des Klebers die Menge des als Kleber von 100 Th. trocknem Mehl überhaupt ausscheidbaren Stickstoff, — Klebersticksto ff —, so erhält man durch Vervielfältigung mit 6 den Gehalt an reinem Kleber

| | Nr. | Stickstoff d. getrockn. Klebers Proc. | Kleberstickstoff in 100 Th. trockn. Mehl Proc. | Reiner Kleber in 100 Th. trockn. Mehl Proc. |
|---|---|---|---|---|
| A. | 7 | 14,08 | 2,1259 | 12,81 |
| | 12 | 13,19 | 2,0378 | 12,22 |
| B. | 8 | 14,09 | 2,3192 | 13,91 |
| | 11 | 13,07 | 2,3552 | 14,13 |
| C. | 5 | 13,70 | 3,0707 | 18,42 |
| | 9 | 13,85 | 3,1356 | 18,81 |
| D. | 6 | 13,85 | 3,0927 | 18,55 |
| | 10 | 13,14 | 3,3598 | 20,15 |
| | Saatweizen | 13,26 | 1,9837 | 11,90 |

Die Mengen des reinen Klebers sind hiernach im Mittel:

| A. | B. | C. | D. |
|---|---|---|---|
| 12,51 | 14,02 | 18,61 | 19,35% |
| = 100 | = 112 | = 148 | = 161. |

Bei Vergleich dieser Verhältnisszahlen mit denen für rohen Kleber und für Stickstoff des Mehls und der Körner:

| | | A. | B. | C. | D. |
|---|---|---|---|---|---|
| Mehl | Stickstoff | 100 | = 106 | = 132 | = 140 |
| | Roher Kleber | 100 | = 103 | = 140 | = 149 |
| | Reiner Kleber | 100 | = 112 | = 148 | = 161 |
| Körner | Stickstoff | 100 | = 108 | = 132 | = 138 |

findet man, dass der Gehalt der stickstoffreichen Weizen C und D an auswaschbarem Kleber verhältnissmässig grösser ist, als der der stickstoffärmeren A und B.

Es geht dies ziemlich deutlich auch aus folgender Zusammenstellung, in welcher die Menge des Kleberstickstoffs bezogen auf den Gesammtstickstoff des Mehls, diese = 100 gesetzt, berechnet ist, hervor[1]). Von 100 Th. des Stickstoffs im

[1]) Doch lässt sich umgekehrt aus den Verhältnisszahlen auch folgern, dass die stickstoffreichen Weizen C und D eine nur wenig grössere Menge, aber erheblich stickstoffreicheren Kleber enthalten, mithin der Gehalt an Gliadin (Pflanzenleim) — Gliadin enthält 18,01% N (Ritthausen, die Eiweisskörper u. s. w. p. 56) — darin wesentlich grösser ist, als in den andern; zur Berechnung des reinen Klebers für diese Weizen würde demgemäss ein Factor, kleiner als 6, anzuwenden sein, und erscheinen darum die mit 6 berechneten Klebermengen höher, als sie in Wirklichkeit sind. So lange indess die quantitative Bestimmung des Gliadins in einem Gemenge von Proteinstoffen nicht möglich ist, so lange lässt sich über derartige Fragen mit Sicherheit nicht entscheiden.

Mehl waren in Form von auswaschbarem Kleber vorhanden.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| A | 7 | 84% | Mittel | 81,1% |
| | 12 | 78,3 » | | |
| B. | 8 | 87 » | » | 84,2 » |
| | 11 | 81,2 » | | |
| C. | 5 | 86,2 » | » | 85,1 » |
| | 9 | 84,0 » | | |
| D. | 6 | 83,6 » | » | 86,7 » |
| | 10 | 89,8 » | | |

Zur bessern Uebersicht der Verhältnisse von Gesammtmenge an Proteinstoffen, rohem Kleber und reinem Kleber, Gesammtstickstoff und Kleberstickstoff stelle ich die betreffenden Zahlen noch in folgende Tabelle zusammen:

100 Theile getrocknetes Mehl enthalten

| | | Stickstoff | Kleber-stickstoff | Protein-substanz | Roher Kleber | Reiner Kleber |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. | Proc. |
| A. | 1 | 3,08 | — | 18,48 | 17,91 | — |
| | 7 | 2,54 | 2,1259 | 15,24 | 15,17 | 12,81 |
| | 12 | 2,60 | 2,0378 | 15,60 | 15,45 | 12,22 |
| B. | 4 | 3,14 | — | 18,84 | 15,63 | — |
| | 8 | 2,66 | 2,3192 | 15,96 | 16,46 | 13,91 |
| | 11 | 2,90 | 2,3552 | 17,40 | 18,02 | 14,13 |
| C. | 2 | 3,64 | — | 21,84 | 22,94 | — |
| | 5 | 3,56 | 3,0707 | 21,36 | 22,56 | 18,42 |
| | 9 | 3,70 | 3,1356 | 22,20 | 22,65 | 18,81 |
| D. | 3 | 4,06 | — | 24,36 | 24,72 | — |
| | 6 | 3,70 | 3,0927 | 22,20 | 22,33 | 18,55 |
| | 10 | 3,77 | 3,3598 | 22,62 | 25,57 | 20,15 |
| Saatweizen | | 2,81 | 1,9837 | 16,86 | 14,96 | 11,90 |

Auf 100 Th. Gesammtstickstoff oder Proteinstoffe berechnen sich die oben angegebenen Procente an Kleberstickstoff oder reinem Kleber.

---

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen der Weizensamen zeigen:

1) dass durch verstärkte Düngung mit Ammoniaksalz oder salpetersauren Salzen stickstoff- und kleberreichere Samen erzeugt werden, wie dies bereits von Hermbstädt und Boussingault dargethan wurde;

2) dass bei gleichzeitiger Stickstoff- und Phosphorsäuredüngung, gegenüber der Stickstoffdüngung allein, die Zunahme des Stickstoffs in den Samen noch wesentlich gesteigert werden kann;
3) dass die Phosphorsäure für sich allein auf eine vermehrte Bildung von Proteinstoffen hinwirkt, ohne dass der Gehalt der Körner an dieser Substanz wesentlich steigt;
4) dass das Verhältniss von Phosphorsäure und Stickstoff in den stickstoffreichen Weizen nicht wie 1 : 2 ist, sondern, wie bereits früher von mir und Dittmar dargethan ist (Ritthausen, die Eiweisskörper u. s. w. p. 78—79) sich dem N-gehalt dieser Samen entsprechend verändert, so dass es darin schwankt von 1 : 2,6 bis 3,0.

In den untersuchten stickstoffreichen Weizen war dies Verhältniss nach p. 393.

| | | | Phosphors. | | Stickstoff |
|---|---|---|---|---|---|
| C. | 2 | = | 1 | = | 3,3 |
| | 5 | = | 1 | = | 2,8 |
| | 9 | = | 1 | = | 3,4 |
| D. | 3 | = | 1 | = | 3,1 |
| | 6 | = | 1 | = | 3,3 |
| | 10 | = | 1 | = | 3,2. |

Es bleibt demnach der procent. Gehalt an Phosphorsäure wohl ziemlich constant und wächst nicht auch bei Phosphorsäuredüngung, während der Gehalt an Stickstoff sehr veränderlich ist.

Gegen die Schlussfolgerungen 1 und 2 lässt sich allerdings der Einwand erheben, dass die eigenthümliche Zusammensetzung der Samen C und D durch die früh erfolgte Lagerung der Pflanzen wesentlich beeinflusst war und die Entwicklung der Körner in hohem Grade beeinträchtigt wurde; man kann z. B. annehmen, es sei insbesondere die Bildung des Stärkemehls gestört worden und in Folge dessen eine geringere Menge davon in den Samen zur Ablagerung gelangt, die demnach procentisch reicher an Proteinstoffen erscheinen mussten. — Dennoch dürfte dieser Einwand von geringem Gewicht sein, da es, nach der beträchtlichen Anzahl leerer oder tauber Körner in den betreffenden Weizensorten zu schliessen, viel wahrscheinlicher ist, dass der Körneransatz oder auch die Gesammtentwicklung zahlreicher

Fruchtbildungen beeinträchtigt wurde; unter andern Verhältnissen würden daher nur weit mehr vollständig ausgebildeter Samen, ohne dass deren Zusammensetzung eine Veränderung erfahren hätte, erzeugt worden sein.

Weitere Untersuchungen bei Winterweizen, Roggen und Sommerhalmfrüchten dürften wohl noch bestimmtere Aufschlüsse über diese Fragen geben.

Ueber

# die Eiweisskörper der Ricinussamen, der Proteinkörper,

## sowie der Krystalloide dieser Samen.

Von

**H. Ritthausen.**

---

**Bonn 1878.**

Separat-Abdruck aus Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie.

Verlag von Emil Strauss.

# Ueber die Eiweisskörper der Ricinussamen der Proteinkörner, sowie der Krystalloide dieser Samen.

Von

**H. Ritthausen.**

---

In der Schrift: Die Eiweisskörper der Getreidearten u. s. w., p. 182—187, (1872 erschienen) habe ich die Ergebnisse einer unvollendet gebliebenen Untersuchung über die Eiweissstoffe der Ricinussamen mitgetheilt. Da diese Samen grosse Mengen der als „Proteinkörner“ und „Krystalloide“ bekannten eiweissreichen Gebilde enthalten, so konnte die Untersuchung gleichzeitig über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Eiweisssubstanzen derselben, über welche bis dahin keine eingehenderen chemisch-analytischen Arbeiten vorlagen, Aufschluss geben und über deren Stellung zu den bis dahin näher untersuchten Körpern aufklären. Dies Ziel war, als die Arbeit abgebrochen werden musste, nicht erreicht; es hatten sich jedoch verschiedene, wie mir scheinen wollte, nicht unwichtige Thatsachen ergeben, die für die Beurtheilung der Körper sowohl, wie für den Gang der späteren Untersuchung von Bedeutung waren und die ich zunächst in Kürze mit den Worten, mit welchen ich sie bezeichnete, wieder anführen will.

Auf Seite 183 hob ich als vorläufiges Resultat bei Untersuchung der Krystalloide hervor:

1) „dass die Hauptmasse der Proteinsubstanz in den Krystalloiden nicht Legumin, sondern ein dem Eiweiss oder dem Gluten-Casein des Weizens nahestehender Körper sei;“
2) „dass aber ausser diesem noch andre, und zwar sehr leicht lösliche Eiweisskörper darin enthalten seien“.

Ferner fand ich, p. 184 und p. 185, dass die vorläufig als Casein bezeichnete Masse aus der Lösung in Kaliwasser nur unvollständig wieder gefällt werde, in Salzlösungen be-

trächtlich löslich und somit ganz verschieden vom Legumin sei, schloss aber weiter aus der Untersuchung der Cu-Verbindung, auf ein Gemisch von Legumin und Eiweiss oder eines eiweissähnlichen Körpers und fasste das Gesammtergebniss in den Worten zusammen:

> „Aus diesen noch sehr ungenügenden Untersuchungen geht mit einiger Sicherheit hervor, dass die Zusammensetzung der Krystalloide im Ricinussamen ziemlich complicirt ist und mindestens 2 verschiedene Proteinkörper, welche mit Legumin und Conglutin nicht identisch sind, darin vorkommen."

Zu diesen Schlussfolgerungen führten mich nicht nur die Beobachtungen bei Fällung aus schwach alkalischer Lösung durch Säuren (Essigsäure oder Schwefelsäure) und bei Darstellung der Kupfer-Verbindungen, sondern auch die analytischen Ergebnisse der gefällten Substanzen, der Kupferverbindungen und des durch Coagulation aus den Mutterlaugen erhaltenen Produkts. Nachdem ich nun in jüngster Zeit einige N-Bestimmungen, die früher sämmtlich mittelst Natronkalk-Verbrennung ausgeführt wurden, nach Dumas angestellt habe und hierbei zu wesentlich andern Resultaten gekommen bin, so kann die Vermuthung, dass Legumin einer der Bestandtheile der Ricinus-Krystalloide sei, als endgültig beseitigt bezeichnet werden; die sonstigen Schlussfolgerungen finden indess in den nachstehend mitzutheilenden Untersuchungen volle Bestätigung.

Die Analysen hatten bei N-Bestimmung mittelst Natronkalkverbrennung ergeben:

Im Mittel sämmtlicher Analysen und für aschefreie Substanzen
(Asche 2,38=3,23 Prc., Phosphorsäure 1,51—1,85 Prc.)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C = 52,61 Prc. | für aschehaltige Substanzen | | | | C = 51,26 Prc. |
| H = 7,05 | „ | „ | „ | „ | H = 6,87 | „ |
| N = 16,93 | „ | „ | „ | „ | N = 16,73 | „ |
| S = 0,96 | „ | „ | „ | „ | S = 0,93 | „ |
| O = 22,45 | „ | „ | „ | „ | — | |

wogegen die volumetrische Bestimmung des N 18,00 (Rohprodukt) und 18,11; 18,19 Prc. ergiebt.

Beim Studium der Kupfer-Verbindungen erwies sich ein Theil der wie eben angegeben zusammengesetzten Substanz als sehr löslich in Salze enthaltendem Wasser und auch in reinem

Wasser, so dass, je nachdem mit viel oder mit wenig Wasser ausgewaschen war, eine ganz verschiedene Zusammensetzung der in den Niederschlägen enthaltenen Proteinsubstanz, so wie auch eine grössere oder geringere Verminderung der Masse gefunden wurde. Ich theile hier die Zusammensetzung einiger solcher Kupferverbindungen, die kurze Zeit nach Veröffentlichung der a. a. O. mitgetheilten Resultate noch ermittelt worden war, mit, um damit die Richtigkeit der Beobachtungen zu erweisen.

1) Fällung aus der schwach alkalischen Lösung mit essigsaurem Kupfer; Reaction der Fällungsflüssigkeit sehr schwach, jedoch deutlich sauer; Niederschlag filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen, danach mit grossen Mengen Weingeist von 40—50 Prc., zuletzt mit starkem Spiritus, mit absolutem Alkohol und über Schwefelsäure getrocknet. Zur Analyse bei 125° getrocknet.

a) Cu-Verbindung.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | = 41,62. | 40,58. | 41,61. |
| H | = 5,96. | 5,60. | 5,51. |
| N [1]) | = 13,41. | 13,23. | 13,44. |
| CuO | = 18,07. | 20,18. | 19,05. |
| Asche | = 2,44. | 2,20. | 2,12. |
| S | = — | — | 0,75. |

b) Aus der Cu-Verbindung berechnete Zusammensetzung der Proteinsubstanz.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | = 52,30. | 52,24. | 52,78. |
| H | = 7,49. | 7,20. | 6,99. |
| N | = 16,87. | 17,03. | 16,97. |
| O | = 23,34. | 23,53. | 22,34. |
| S | | | 0,92. |

Das Gewicht des trocknen Niederschlags entsprach nicht genau, aber annähernd der Menge der angewandten Proteinsubstanz, die sich vermindert hatte.

2) Fällung mit schwefelsaurem Kupfer; Reaction der Fällungsflüssigkeit sehr schwach sauer; Niederschlag mit Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaction, wozu grosse Mengen erforderlich waren; hierauf mit Alkohol gewaschen und entwässert, dann über Schwefelsäure getrocknet.

a) Cu-Verbindung.

| | |
|---|---|
| C | = 41,40. |
| H | = 5,61. |
| N | = 13,91. |
| S | = 0,97. |
| CuO | = 17,15. |
| Asche | = 1,99. |

b) Proteinsubstanz aus der Cu-Verbindung berechnet.

| | |
|---|---|
| C | = 51,20. |
| H | = 6,93. |
| N | = 17,20. |
| O | = 23,48. |
| S | = 1,19. |

1) Durch Natronkalkverbrennung bestimmt.

Aus der Menge des Cu-Niederschlags berechnete sich ein Verlust an Proteinsubstanz von 40—50 Prc.; es gaben z. B. 100 gr 67 gr der Cu-Verbindung.

Die beträchtliche Abnahme im C-Gehalt der Substanz bei Auswaschen mit viel Wasser (52,61 Prc. zu 51,20, Abnahme: 1,41 Prc.) bewies, dass ein Gemenge vorlag von einem C-reicheren und einem C-ärmeren Proteinkörper.

Eine solche wesentlich C-reichere Substanz wurde beim Erhitzen der bei Fällung des Caseins aus schwach alkalischer Lösung mittelst Säuren verbleibenden Mutterlaugen in namhafter Menge erhalten und deren Zusammensetzung aschefrei gefunden (a. a. O. p. 186).

| | | | |
|---|---|---|---|
| C = 53,52. | 53,11. | | Entspricht |
| H = 7,34. | 7,41. | | nahezu dem |
| N = 16,07. | — | (volumetrisch best.) | Albumin. |

Da in diesen Mutterlaugen ausser der letzteren Substanz noch sehr erhebliche Mengen Proteinstoffe enthalten sind, die auch durch Coagulation in der Hitze nicht gefällt werden, wohl aber durch Kupfersalze unter Zusatz entsprechender Quantitäten Kalilösung, so geht auch hieraus, wie aus den Beobachtungen beim Wiederauflösen und Fällen der dargestellten Eiweisskörper und bei Darstellung der Cu-Verbindungen ganz klar hervor, dass die Ricinussamen resp. die Krystalloide und Proteinkörner Eiweisskörper in namhafter Quantität enthalten, die in verdünnten Salzlösungen leicht löslich sind, denn in allen Fällungsflüssigkeiten finden sich Salze: Kaliumsulfat, essigsaures Kalium, phosphorsaures Kalium u. s. w. Dasselbe habe ich für die Hülsenfruchtsamen, Lupinen und Mandeln schon längst dargethan [1]).

Auf die so gewonnenen Grundlagen stützen sich die nachfolgenden eingehenden Untersuchungen, bei welchen auch noch die Methoden berücksichtigt sind, welche von Andern zur Untersuchung von Proteinkörpern angewandt wurden, unter Andern von Sachsse und Weyl zur Untersuchung der Krystalloide der Paranüsse (Bertholletia).

---

1) Th. Weyl nimmt in seiner Abhandlung: Hoppe-Seyler, Zeitschrift Bd. I, 72—101 davon freilich keine Notiz; aber es mag sich unter manchen Umständen empfehlen, bereits bekannte oder nachgewiesene Beobachtungen und Thatsachen zu ignoriren.

## Beschaffenheit des zur Untersuchung angewandten Materials.

Während ich früher zur Darstellung der Proteinstoffe eine Masse verwandte, die ich beim Absieben der grobgepulverten Pressrückstände von Ricinussamen durch ein feines Drahtsieb gewonnen hatte, diente zu den jetzigen Arbeiten eine Masse, die ich durch Abschlämmen dieses ziemlich feinen Pulvers mit Aether erhielt. Das lockere, voluminöse Pulver wurde mit grossen Mengen Aether, in vielen kleinen Portionen nach einander angewandt, kräftig durchgeschüttelt und das im Aether suspendirte feine weisse Mehl mit dem Aether abgegossen, in dem es sich dann rasch zu Boden setzte. Das decantirte Krystalloidmehl (so mag die Masse bezeichnet sein) wurde nach dem Abgiessen des Aethers mit absolutem Alkohol gewaschen und kurze Zeit, um Wasserreste zu entfernen, damit in Berührung gelassen, hiernach über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wobei es als feines weisses Pulver ohne Zusammenhang unter den einzelnen Theilchen verblieb.

Bei der mikroskopischen Untersuchung konnten ausser den theilweise noch sehr gut erhaltenen Krystalloiden, die scheinbar reguläre Formen besassen und den Proteinkörnern, nur noch Zellenfasern in nicht erheblicher Menge, Schalenreste und eine sehr geringe Menge Oel nachgewiesen werden, womit die chemische Untersuchung vollkommen übereinstimmt.

Das zur Abschlemmung dienende Pulver enthielt nach p. 183 a. a. O. 8,74 Prc. Stickstoff (Natronkalkbest.), einem Gehalt von 48,5 Prc. Proteinsubstanz entsprechend $\left(8{,}74 \cdot \frac{100}{18}\right)$, 16,48 Prc. Fett und hatte bei der Behandlung mit Kaliwasser 32,0—32,4 Prc. trocknes Casein gegeben; es waren somit ca. 17 Prc. [1]) Proteinstoffe, wovon der in Kaliwasser unlösliche Rückstand geringe Mengen nur enthielt, in der Fällungsflüssigkeit gelöst geblieben.

In dem abgeschlemmten Krystalloidmehl dagegen fanden sich
12,48 Prc. N (Natronkalkbestimmung) für trockne Subst.
13,02 „ N (volumetrische Best.),

---

1) Oder auf 100 Th. der ursprünglichen Menge Proteinsubstanz:
Gefällt: 66,4 Prc.
Gelöst geblieben: 33,6 „

entsprechend ca. 72 Prc. Proteinsubstanz, 0,43 Prc. Fett, 8,44 Prc. Asche und 16,7 in Kaliwasser unlöslicher Rückstand, grösstentheils aus Fasern und Schalenresten bestehend, jedoch nicht frei von Stickstoff-Verbindungen.

Ich hoffte durch Auskneten dieses, in ein feines Leintuch gebundenen Mehls unter Alkohol den grössten Theil der Fasern u. s. w. abscheiden und eine fast reine Krystalloidmasse darstellen zu können; dies gelang indessen nicht, denn der N-Gehalt hatte sich nur auf 13,59 Prc. (volumetr.) erhöht und liess das Mikroskop noch zahlreiche feine Fasern und Schalenreste erkennen.

Beim Abschlemmen mit Aether war eine bedeutende Menge gröberen Pulvers zurückgeblieben, das noch sehr reich an Proteinsubstanzen, zur Benutzung bei den Untersuchungen aufbewahrt worden ist; obwohl es sich nach mehr als 5jähriger Aufbewahrung sehr wenig von Schimmelpilzen durchzogen erwies, war die zersetzende Wirkung der sehr unerheblichen Pilzvegetation, wie die Versuche und das Mikroskop zeigten, doch von so geringer Bedeutung, dass es bei den Untersuchungen mit verwendet werden konnte. Das Mikroskop liess darin eine grosse Menge anscheinend freier, isolirter Krystalloide von grosser Regelmässigkeit der Form, — dem Ansehen nach Combinationen des regulären Octaëders oder Würfels, — und scharfen Contouren, so dass man wirkliche, vollkommen ausgebildete Krystalle vor sich zu haben glaubte, erkennen [1]); in dem Krystalloidmehl waren diese in verhältnissmässig viel geringerer Zahl vorhanden; ebenso zeigte die chemische Untersuchung einen beträchtlich höhern Gehalt an in warmem Wasser, so wie in den Chloriden von Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium löslichen Proteinstoffen. Es enthielt im lufttr. Zustande 10,04 Prc. N (Natronkalkbest.), entsprechend einem Gehalte an Eiweisskörpern (mit 18 Prc. N) = 55,77 Prc. — Bei der Analyse nach I (siehe später) gab es 32,3 Prc. durch Säure aus der Lösung in Kaliwasser, 14,91 Prc. durch Cu-Lösung, im Ganzen 47,21 Prc. gefällte Proteinsubstanz, 28,72 in

1) Alle Proben zeigten, mit einem Tröpfchen Wasser durchrührt, bei 300maliger Vergrösserung grosse Mengen solcher freiliegender Krystalloide; bei Verschiebung des Objektglases zählte ich in dem jedesmaligen Gesichtsfelde ca. 50—150 einzelne Krystalle.

Kaliwasser unlöslichen Rückstand. Nicht fällbare N-Verbindungen enthielt es, als Proteinsubstanz berechnet, demnach ca. 8,5 Prc. Um Missdeutungen zu vermeiden habe ich die daraus dargestellten Substanzen besonders, als von A — R stammend, bezeichnet.

## Untersuchungsmethoden.

Die verschiedenen zur Darstellung der Proteinsubstanzen angewandten Verfahren sind folgende:

I. Behandlung des Krystalloidmehl mit Kali-haltigem Wasser mit einem Gehalt von $^1/_2$—1,5 gr Kalihydrat p. Liter.

II. Behandlung desselben und der Masse A—R mit reinem Wasser von 40—50 ° C.

III. Behandlung mit 10 prc. Kochsalzlösung.

IV. Behandlung mit $SO_4H_2$-haltigem Wasser und nachfolgender Extraction des Rückstandes mit Kali-Wasser.

V. Qualitative Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Salzlösungen und Säure-haltiger Wässer auf Krystalloidmehl und die Masse A—R.

## I. In Kali-haltigem Wasser lösliche und durch Säuren fällbare Eiweisskörper des Krystalloidmehls.

Da ich zur Gewinnung der Proteinstoffe aus Hülsenfrucht- und Oelsamen theilweise dies Kali-haltige Wasser als Lösungsmittel anwandte, so stelle ich die Untersuchung über die damit dargestellten Körper voran.

Wird Krystalloidmehl mit Kaliwasser, etwa 5 Prc. der angewandten Substanz an KHO bei der Verdünnung von 1 gr per Liter enthaltend, übergossen, so wird bei gutem Durchrühren der grösste Theil der Substanz in kürzester Zeit gelöst; es entsteht eine bräunlich gelbe, durch unlösliche Bestandtheile stark getrübte Lösung, die sich allmälig unter Abscheidung des Ungelösten als voluminöse Masse beinahe vollständig klärt, so dass sie nach etwa 8 bis 12 Stunden abgehoben und gefällt werden kann, der Rückstand wird filtrirt und ausgewaschen. Derselbe beträgt, zuletzt mit Spiritus gewaschen und dann über $SO_4H_2$ getrocknet, 16—18 Prc. vom Gewicht der angewandten Substanz. Filtriren der frisch bereiteten trüben Lösung ergiebt sofort eine völlig klare Flüssigkeit; da die Filtration aber schon nach wenigen Stunden fast ganz aufhört, so

müssen die Filter öfters erneuert, und die verbrauchten, bei quantitativen Versuchen — für sich ausgewaschen werden. Die für diese Operationen geeigneten Temperaturen sind 5—8° C.

Die Lösungen werden mit verdünnter Essigsäure, am besten Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei sich grosse Massen dichter käsiger und schnell zu Boden sinkender Flocken abscheiden. Der leicht zu filtrirende Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit grossen Mengen Spiritus von 70—80 Prc. gewaschen, hierauf die Masse in der Flasche mit absolutem Alkohol, Aether, zuletzt wieder mit Alkohol behandelt, dann über $SO_4H_2$ getrocknet.

Es verbleibt eine weisse etwas voluminöse und lockere in alkalischem Wasser leicht und klar lösliche pulvrige Substanz. Wasserhaltig getrocknet entstehen dagegen gelbbräunliche, hornartige, zähe, schwer zu pulvernde Stücke. Für analytische Zwecke ist es vortheilhaft, die Masse nach Behandlung mit Aether mit wässrigem Weingeist befeuchtet über $SO_4H_2$ zu trocknen, um sie als dichte zusammengesinterte, hornartig durchscheinende, gelblichweisse Substanz zu erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind in allen Fällen dieselben.

Zur Ermittlung der Menge dieser Substanz wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

| 1. | 2. | 3. | |
|---|---|---|---|
| 20 gr | 40 gr | 40 gr | Krystalloidmehl. (lufttrocken.) |
| 8,84 „ | 17,85 „ | 17,27 „ | Gefällte Substanz. „ |
| 44,2 Prc. | 44,6 Prc. | 43,1 Prc. | in Procenten. |

(Nahezu dieselben Mengen auf Trockensubstanz berechnet [1].) Im Mittel demnach wurden 44 Prc. des Rohmaterials an Proteinsubstanz erhalten. Da dieses trocken nach der N-Analyse ca. 72 Prc. Eiweisskörper $\left(13{,}59 \cdot \frac{100}{18}\right)$ enthalten soll, so giebt dies Verfahren von 100 Proteinsubstanz nur 61 Prc. und bleiben 39 Prc. in der Fällungsflüssigkeit gelöst.

Zusammensetzung der gefällten Substanz (bei 130° getr.)

(s = Substanz; V = abgelesenes Vol. N-gas; t = Temperatur; B = Ba-

1) Krystalloidmehl 8,1 Prc., gefällte Substanz 8,4 Prc. Gewichtsverlust bei 125°.

rometerstand in mm; v = corrig. Vol. N; m = Menge des N in Grm.; P = Procente N).

| | 1. | 2. | 3. | 4. | | 1. | 2. | 3. | 4. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| s | = 0,2104. | 0,2375. | 0,2122. | 0,2083. | | | | | | |
| $CO_2$ | = 0,3953. | 0,4453. | 0,3979. | 0,3939. | C | = 51,24. | 51,14. | 51,14. | 51,14 | Prc. |
| $H_2O$ | = 0,1321. | 0,1443. | 0,1360. | 0,1277. | H | = 6,97. | 6,75. | 7,12. | 6,91 | „ |

N-Bestimmungen.

(Sämmtlich verschiedene Präparate.)

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| s = | 0,320 | 0,2095 | 0,2248 |
| V = | 49,2 ccm | 32,2 ccm | 34,70 ccm |
| t = | 15,0° | 14,8° | 15,6° |
| B = | 761,5 | 759,8 | 758,0 |
| v = | 45,76 | 30,03 | 32,17 |
| m = | 0,05747 | 0,03772 | 0,040405 |
| p = | 17,96 Prc. | 18,00 Prc. | 17,97 Prc. |

S-Bestimmung.

s = 0,6956; $BaSO_4$ = 0,0463; S = 0,0064 = 0,92 Prc.

Asche-Bestimmungen.

s = 0,6070; Asche: 0,0058 = 0,955 Prc.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

| | | Aschefrei. |
|---|---|---|
| C = | 51,17. | 51,66 Prc. |
| H = | 6,91. | 6,97 „ |
| N = | 17,98. | 18,15 „ |
| S = | 0,92. | 0,93 „ |
| O = | | 22,29 „ |

Es wurde ferner eine Proteinsubstanz auf ihren Stickstoff-Gehalt untersucht, die statt durch Schwefelsäure mit Kohlensäure gefällt war, und gefunden in 100 Theilen trockner Substanz Stickstoff:

s = 0,4078; V = 64,00 ccm; t = 18,7°; B = 757,0; v = 58,16; m = 0,07305; p = 17,937 Prc.

Da nun 0,51 Prc. Asche gefunden wurden, so ist der Gehalt an N für aschefreie Substanz = 18,03 Prc.

Bei dieser Fällung mit $CO_2$ geben:

1,7525 gr Krystalloidenmehl 0,7014 lufttr. Subst. = 40,2 Prc.
5,00 „ „ 2,003 „ „ = 40,0 „

Auch eine durch Essigsäure bewirkte Fällung wurde auf C- und H-Gehalt untersucht und gefunden:

| | 1. | 2. | 3. | Mittel. | | 1. | 2. | 3. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Aschefrei. | | | |
| C = | 51,44. | 51,15. | 51,19. | 51,26. | | 52,30. | 52,01. | 52,01. | 52,12. |
| H = | 6,84. | 7,04. | 6,80. | 6,89. | | 6,95. | 7,19. | 6,95. | 7,03. |

Asche = 1,66 Prc.

Die Fällung mit Essigsäure, welche immer nur mit wenig Wasser, dagegen mit grossen Mengen Weingeist gewaschen wurde, ist sonach reicher an C und da an Menge auch etwas mehr, als bei der Fällung mit Schwefelsäure gewonnen wird, weniger rein.

Bei der Auflösung des Krystalloidmehls in Kali-haltigem Wasser wurde nur ein einziges Mal, als die Lösung vom Abend bis zum Morgen bei 8° R. zur Klärung stehen blieb, beim Oeffnen des Gefässes $NH_3$-Geruch beobachtet; da aber die gefällte Substanz dieselbe Menge N enthielt (s. oben N-Best., Analyse 2), als die übrigen, so ist sicher, dass dies $NH_3$ nicht der durch Säuren fällbaren Substanz angehörte, sondern den gelöst gebliebenen Eiweisskörpern, oder $NH_3$-Verbindungen, die in den Krystalloiden enthalten zu sein scheinen. Geruch nach $SH_2$ wurde bei der Fällung einmal nur wahrgenommen und liess sich auch in diesem Falle beweisen, dass die gefällte Substanz intakt geblieben war.

## Untersuchungen über die in den Fällungsflüssigkeiten enthaltenen Substanzen.

Diese Flüssigkeiten (einschliesslich der Waschwässer), welche an Salzen ausser eines Theils der in dem Krystalloidmehl enthaltenen Salze, auch die den angewandten Mengen KHO und $SO_4H_2$- oder Essigsäure entsprechende Quantität Kalisalze enthalten, geben beim Erhitzen bis nahe zum Kochen ein beträchtliches Coagulum; eine Analyse dieser Masse theilte ich oben (p. 18) mit. Um dies Erhitzen zu vermeiden, fällte ich die Proteinsubstanzen mittelst $CuSO_4$ unter Zusatz von dem Cu-Salz entsprechenden Mengen Kalilösung aus, filtrirte den Niederschlag, wusch ihn mit viel Weingeist, behandelte ihn darnach in Flaschen mit grösseren Portionen absoluten Alkohol, und trocknete zuletzt über $SO_4H_2$.

Die Quantität des Cu-Niederschlags betrug (lufttrocken):

| | |
|---|---|
| Von 20 gr | Von 40 gr Krystalloidmehl. |
| 6,349 „ | 13,076 „ |
| 31,7 Prc. | 32,6 Prc. |

und wurde darin gefunden 13,74 Prc. Wasser (und Alkohol) und für die getrocknete Substanz 36,28 Prc. CuO und Asche, woraus sich an gefällter organischer Substanz berechnet:

| | | |
|---|---|---|
| org. Substanz | 3,49 gr | 7,19 gr |
| | 17,4 Prc. | 17,9 Prc. |

Die C- und H-Bestimmung in dieser Masse ergab für die organische Substanz:

C = 46,55 Prc.
H = 6,06 „

Aus dieser Cu-Fällung versuchte ich, nachdem sie zu feinem Pulver zerrieben, in sehr verdünnter Kalilauge wieder gelöst und wobei eine etwas trübe, nicht filtrirbare Lösung entstanden war, durch Zusatz von zur Lostrennung des Cu genügenden Mengen verdünnter Schwefelsäure reine Proteinsubstanz zu fällen, was auch theilweise gelang, jedoch bei der grossen Löslichkeit der vorhandenen Eiweisskörper in schwefelsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure unter grossem Verlust. Ich erhielt einen voluminösen, flockigen weissen Niederschlag, der mit Wasser, Alkohol u. s. w. gewaschen und getrocknet (über $(SO_4H_2)$, ein weisses flockiges voluminöses Pulver bildete. 9,53 gr des Cu-Niederschlags gaben hiervon 2,046 gr, also 21,4 Prc., von der organischen Substanz (4,76 gr) = 100, (bei einem Gehalt der Cu-Verbindung von zusammen 50,02 Prc. CuO, Asche und Wasser) = 43 Prc., sodass 57 Prc. gelöst blieben. Ihre Zusammensetzung fand ich in Bezug auf C- und N-Gehalt (C mit chromsaurem Blei, N nach Dumas bestimmt) nach Trocknung bei 130° und nach Abrechnung von 2,80 Prc. Asche

N = 16,53 Prc.
C = 53,82 „
} (Nahezu die Zusammensetzung des Glutenfibrins.)

Einige andre bei den ersten Untersuchungen schon dargestellte und in grösserer Menge erhaltene Niederschläge (s. „Die Eiweisskörper“ p. 186) hatten bei damals schon ausgeführten Analysen gegeben (N mit Natronkalkverbrennung bestimmt);

| 1. Cu-Verbindungen. | | 2. Daraus berechnete org. Subst.: | |
|---|---|---|---|
| a. | b. | a. | b. |
| C = 41,43. | 37,04. | 50,62. | 48,23. |
| H = 5,64. | 5,12. | 6,89. | 6,67. |
| N = 13,32. | 12,64. | 16,27. | 16,45. |
| CuO u. Asche = 18,16. | 23,16. | O + S = 26,22. | 28,65. |

b war, nachdem ich das beim Erhitzen entstandene Coagulum abfiltrirt und das Filtrat davon bis zu kleinen Volumen eingedampft hatte, durch $CuSO_4$ und KHO gefällt worden.

Es geht aus diesen Untersuchungen unzweifelhaft hervor:

1. dass in der Fällungsflüssigkeit erhebliche Mengen von Eiweisskörpern enthalten sind;

2. dass diese durch Kupfersalze gefällt werden;

3. dass etwa 17,5 Prc., jedoch gemengt mit anderen Stoffen gefällt werden;

4. dass demnach von den N-haltigen, als Proteinstoffe mit 18 Prc. N berechneten 72 Prc. Substanzen, 44 Prc. durch Säuren, ca. 17,0 Prc. durch Kupfersalze gefällt werden, während 11 Prc. noch gelöst bleiben;

5. dass die durch Cu-Salze fällbaren Eiweisssubstanzen eine **grosse Löslichkeit** in **Salzlösungen**, schwefelsaurem und essigsaurem Kalium, angesäuertem und alkalischem, sowie auch reinem Wasser besitzen;

6. dass, da die Cu-Fällungen nicht reine Proteinsubstanz enthalten, auch die Zusammensetzung dieser letztern nicht genau festzustellen ist.

Die Cu-Fällungen verhalten sich übrigens genau so, wie die Cu-Verbindungen reiner Proteinkörper.

### Untersuchung des Filtrats der Cu-Niederschläge.

Da die in Lösung verbliebenen N-Verbindungen nicht der Classe der Eiweisskörper, welche stets bis auf verschwindend kleine Mengen durch Cu-Salz und Kali gefällt werden, angehören können, so musste versucht werden, die Natur derselben einigermaassen zu bestimmen, zugleich auch die Art der N-freien Bestandtheile der Ricinus-Krystalloide im Allgemeinen festzustellen.

Die nachfolgenden Angaben beruhen allein auf qualitativen Untersuchungen und ist in Folge dessen die Aufgabe als nicht vollständig gelöst zu betrachten.

Wird das Filtrat, das trotz schwach saurer Reaction wenig bläuliche Färbung zeigt, bis nahe zur Trockne im Wasserbade eingedampft, so tritt eine theilweise Reduction des nur in geringer Menge vorhandenen CuO ein und färbt sich der Rückstand gelb oder auch schmutzig grün. Wird dieser hierauf mit starkem Weingeist in der Wärme ausgezogen, so löst sich eine beträchtliche Menge Substanz unter bläulicher Färbung auf und verbleibt dieselbe nach Verdunstung des Weingeistes als gummiartige, auch nach langem Stehen über $SO_4H_2$ nicht erhärtende zähe Masse von schmutzig grüner Färbung (zufolge des Gehalts an Cu).

Dieser Rückstand, leicht löslich in Wasser und Weingeist, giebt:

1. mit Kalilauge gekocht $NH_3$, ebenso
2. beim Glühen mit Natronkalk und in reichlicher Menge;
3. nach vorausgegangenem Kochen mit verdünnter $SH_2O_4$ die Trommer'sche Zuckerreaction, die ohne Säure nicht, oder erst nach längerem Kochen eintritt;
4. mit Cu-lösung und Kali entsteht eine tief blaue klare Lösung;
5. Niederschläge entstehen nur mit ammoniakalischer Bleilösung und Quecksilberoxydnitrat.

Diese Reactionen lassen auf das Vorhandensein eines den Glycosiden ähnlichen Körpers, oder auf ein Gemenge einer Amid ähnlichen Substanz mit einem löslichen Kohlenhydrat schliessen. Krystallisation konnte ich nie beobachten, ebensowenig als die Ausscheidung einer krystallisirten Substanz aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung. Leider ist mir eine etwas grössere Menge der Masse, ausreichend zu quantitativen Bestimmungen durch Unfall verloren gegangen.

Das rückständige Kaliumsulfat hinterlässt beim Auflösen geringe Mengen zäh flockiger Substanz; es entwickelt mit Alkalihydratlösung Ammoniak und enthält organische Stoffe, die sich als untrennbar vom Sulfat erwiesen.

Erwähnenswerth scheint mir noch, dass sich beim Verdampfen des Filtrats allmählig eine krystallinische Cu-Verbindung in geringer Menge zu Boden setzt und durch rechtzeitiges Abgiessen des Gelösten für sich gewonnen werden kann. Mit Natronkalk gemischt erhitzt, giebt sie Ammoniak, sie verbrennt auf Platinblech unter starkem Erglühen und lässt CuO als Rückstand. Näheres zu ermitteln war unmöglich.

Aehnliche Resultate erhielt ich bei Untersuchung eines von der Fällung des Caseins aus der Lösung von 5 gr Krystalloidmehl mit $CO_2$ gewonnenen Filtrats, das mit $SO_4H_2$ angesäuert worden war. Beim Eindampfen schied sich ziemlich viel flockige Proteinsubstanz ab (nach Gewicht nicht bestimmt); die davon filtrirte Flüssigkeit wurde concentrirt, mit Weingeist versetzt und längere Zeit zur Abscheidung des Kalisalzes damit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nach Entfernung der Lösung, mit noch mehreren Portionen Weingeist extrahirt, dann die gesammte Flüs-

sigkeit mit absolutem Alkohol versetzt, welcher eine grössere Menge Substanz in dichten Flocken fällte. Das Gewicht derselben betrug 1,2 gr lufttrocken und gab sie bei einem Gehalt an Feuchtigkeit von 8,08 Prc., an Asche 28,00 Prc. (schwefels. Kalium), 10.31 Prc. N, aschefrei und trocken: 16,13 Prc. N. Die Menge dieser in Weingeist löslichen Proteinsubstanz von 5 gr Krystalloidmehl betrug hiernach 0,743 gr = 14,8 Prc.

Da eine wässrige Lösung hiervon sämmtliche Eiweissreactionen gab, so ist hiermit wohl der Beweis geliefert, dass im Ricin.-Krystalloidmehl in Weingeist leicht lösliche Porteinkörper in nicht unbedeutender Menge vorkommen; ich bezeichnete diese als Kleber-Proteinstoffe oder Glutensubstanzen (wofür die Bezeichnung **Glutenide** gewählt werden könnte).

Die vor der Fällung filtrirte Lösung liess nach dem Verdampfen einen Rückstand, der sich ganz wie der oben besprochene verhielt, nur dass er kupferfrei war.

## II. Die in Wasser löslichen, so wie die Eiweisskörper des in Wasser unlöslichen Rückstandes.

R. Sachsse [1]) wandte zur Darstellung der Proteinsubstanzen der Krystalloide von Paranüssen die von Maschke zuerst versuchte Methode: Extraction mit Wasser von 40—50 ° C. an und erhielt bei geeigneter Behandlung der Lösung eine in Form von Scheibchen sich ausscheidende Proteinsubstanz von der Zusammensetzung:

C = 51,00; H = 7,25; N = 18,06; O = 21,51; $P_2O_5$ = 0,82; S = 1,36.

Ich erzielte bei dieser Behandlungsweise nicht sehr befriedigende Resultate, da sich beim Einleiten von $CO_2$ in die Lösung nur geringe Mengen Proteinsubstanz und in unreinem Zustande abschieden, zum grösseren Theil gelöst blieben. Bessere Resultate ergaben sich bei Anwendung des oben erwähnten Abschlemmungsrückstandes A—R. Eine sehr viel grössere Menge der Eiweisskörper des Krystalloidmehls bleibt, in Kaliwasser leicht löslich, im Rückstande der Behandlung mit Wasser.

Dass die Menge des aus der warmen wässrigen Lösung des

---

1) R. Sachsse, Die Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen Leipzig bei Voss 1877. p. 315—316.

Krystalloidmehls durch $CO_2$ gefällten Proteinkörpers so gering war (2,5—3,2 Prc.), lässt sich auf verschiedene Weise erklären. Zuerst könnte als Grund hierfür angesehen werden, dass ich, um die in Wasser löslichen Substanzen möglichst vollständig zu entfernen, viel mehr Wasser, als Sachsse und Maschke anwandte, mithin sehr verdünnte Lösungen erhalten wurden; es ergab auch die von der $CO_2$-Fällung filtrirte klare Flüssigkeit mit Cu-Lösung und Kali erhebliche Niederschläge von Eiweiss-Kupferverbindungen.

Da das Krystalloid-haltige Material nicht von ganz frischen Samen, sondern von einem Pressrückstande stammte und es mit grossen Mengen Aether und zuletzt mit nicht grossen Mengen und nur für kurze Zeit mit absolutem Alkohol behandelt war, so könnte die geringe Löslichkeit der Eiweisssubstanzen durch theilweise Umwandlung in die coagulirte Modification herbeigeführt worden sein; dagegen spricht nur der Umstand, dass die Proteinstoffe des Rohmaterials und des mit Wasser erschöpften Rückstandes sich leicht und fast vollständig in Kaliwasser lösen und Alkohol nach den Beobachtungen von Pfeffer[1]) bei Ricin-Krystalloiden erst nach mehrwöchentlicher Berührung coagulirend wirkt.

Sonach kann auch angenommen werden, dass die Ricin-Krystalloide nicht von derselben Beschaffenheit und Zusammensetzung sind, wie die der Paranuss.

Die Untersuchung des an Krystalloiden sehr viel reicheren Abschlemmungsrückstandes A—R, welcher eine sehr viel bessere Ausbeute an in Wasser oder Alkalichloriden löslicher und durch $CO_2$ daraus fällbarer Substanz gab, beweist indessen, dass die Krystalloide des Krystalloidmehls durch Umhüllung von in Wasser überhaupt unlöslicher Proteinsubstanz vor der lösenden Wirkung des Wassers geschützt wurden.

### A. Die löslichen Substanzen des Krystalloidmehls.

Nach etwa 1 stündigem Digeriren bei 40 ° C. wurde durch den Warmwassertrichter filtrirt, das Filtrat sogleich mit $CO_2$ gefällt, der Niederschlag nach dem Abhitzen, nachdem die überstehende Flüssigkeit mittelst Heber abgezogen war, filtrirt, mit wenig Wasser, dann Alkohol und Aether gewaschen und hiernach über $SO_4H_2$ getrocknet.

1) Pringsheim, Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik VIII; p. 453.

Er bildete eine weisse, bröckliche, körnige Masse, der ähnlich, die durch Wasser und $CO_2$ aus Kochsalzlösung gefällt wird.

Es gaben

1) 20 gr m. zusammen 1½ Lit. Wasser digerirt 0,652 gr Subst. = 3,26 Prc.
2) 20 „ „ 400 ccm Wasser 0,492 „ „ = 2,46 „

Die Analyse der Fällung beschränkte sich auf eine Bestimmung des N für bei 130° getr. Subst.:

s = 0,2375; V = 34,9; t = 19,2; B = 764,5; v = 32,09; m = 0,040205; p = 16,93 Prc.

Sonach schien es, da die Substanz ziemlich unrein war, nicht von Bedeutung, grössere Mengen davon zu weiteren Analysen darzustellen.

Ausserdem wurden bei 1 durch Zusatz von 40 ccm Kupferlösung allein (0,8 gr CuO enthaltend) gefällt: 1,301 gr, hiernach unter Zusatz von entsprechenden Mengen Kalilauge 3,689 gr Cu-Verbindung. Diese Niederschläge enthielten reichliche Quantitäten Proteinsubstanz, doch sind specielle Analysen nicht ausgeführt worden. Sie gaben beim Trocknen 13,0 Prc. Verlust; der CuO-Gehalt betrug für die gesammte Menge 0,8 gr; für beide Niederschläge berechnen sich daher 3,54 Prc. organische Substanz, grösstentheils Proteinsubstanz = 17,7 Prc.

Das eingedampfte Filtrat dieser Cu-Niederschläge gab dieselben Reactionen, wie die gleichen Abdampfrückstände unter I.

## B. Die löslichen Substanzen der Masse A—R.

65 gr gaben mit ca. 1,2 Liter Wasser 6,72 getrocknete Substanz = 10,3 Prc.

Analyse.

C- und H-Bestimmung.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| s | = 0,2086. | 0,1936. |
| $CO_2$ | = 0,3967. | 0,3663. |
| $H_2O$ | = 0,1261. | 0,1152. |
| Asche | = 0,0025. | 0,0022. |

| | 1. | 2. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| C | = 51,87. | 51,58. | 51,72. |
| H | = 6,72. | 6,61. | 6,66. |

N-Bestimmung.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| s = | 0,3206. | 0,3025. |
| V = | 48,7 ccm. | 45,95. |
| t = | 15,6°. | 16,3°. |
| B = | 759,2. | 766,0. |
| v = | 45,02. | 42,77. |
| m = | 0,05655. | 0,05369. |

| | 1. | 2. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| p = | 17,63. | 17,75 Prc. | 17,69 Prc. |

S-Bestimmung.

s = 0,7605; $BaSO_4$ = 0,0585; S = 0,00803 = 1,057 Prc.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

| | | Aschefrei. | Substanz aus Bertholletia. (Sachsse.) |
|---|---|---|---|
| C | = 51,72. | 52,34. | 51,42. |
| H | = 6,66. | 6,74. | 7,31. |
| N | = 17,69. | 17,90. | 18,21. |
| S | = 1,06. | 1,07. | 1,37. |
| Asche | = 1,19. | O = 21,95. | 21.69. |

Von der Zusammensetzung einer gleichen Substanz aus Bertholletia-Krystalloiden, nach der Analyse von Sachsse, weicht diese bedeutend ab, jedenfalls in Folge geringerer Reinheit.

Aus der Lösung in Kaliwasser wird die Substanz durch Säuren in sehr voluminösen Flocken unvollständig gefällt, bei einigem Ueberschuss an Säure, Schwefelsäure oder Essigsäure aber grösstentheils wieder gelöst. Mit Cu-Salz entstehen dieselben Fällungen, die Lösungen andrer Proteinstoffe geben.

## C. Die Proteinsubstanz der unlöslichen Rückstände von A und B.

Dieselbe wurde durch Kaliwasser, worin sie sich leicht, fast augenblicklich und vollständig löst, von den Schalenresten und Fasern getrennt, in derselben Weise, wie unter I angegeben ist und auch in derselben Weise behandelt.

Wasserhaltig und getrocknet gleicht sie ganz und gar der nach I. dargestellten Substanz.

### Zusammensetzung.

### a) Aus Krystalloidmehl.

C- und H-Bestimmung.

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| s | = 0,4813. | 0,2344. | 0,2222. | 0,2623. | 0,1773. |
| $CO_2$ | = 0,8980. | 0,4390. | 0,4140. | 0,4922. | 0,3304. |
| $H_2O$ | = 0,2861. | 0,1455. | 0,1398. | — | 0,1081. |
| Asche | = 0,0061. | 0,0020. | 0,0024. | 0,0029. | — |

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | = 50,89. | 51,08. | 50,81. | 51,18. | 50,90. | 50,97. |
| H | = (6,69?) | 6,89. | 6,99. | — | (6,77?) | 6,94. |
| Asche | = 1,27. | 0,85. | 1,08. | 1,10. | — | 1,08. |

N-Bestimmung.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| s | = 0,3866. | 0,3094. |
| V | = 61,0. | 49,0. |
| t | = 18,5. | 18,4. |
| B | = 749,5. | 749,0. |
| v | = 54,92. | 44,11. |
| m | = 0,06898. | 0,05540. |

| | 1. | 2. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| p | = 17,84. | 17,906. | 17,87 Prc. |

S-Bestimmung.

s = 0,7581; $BaSO_4$ = 0,042; S = 0,00576 = 0,76 Prc.

Aschebest. s = 0,5772; Asche = 0,0056 = 0,97 Prc.

Hieraus ergiebt sich:

| | | Aschefrei. |
|---|---|---|
| C | = 50,97. | 51,49. |
| H | = 6,94. | 7,01. |
| N | = 17,87. | 18,06. |
| S | = 0,76. | 0,79. |
| Asche | = 1,025. | O = 22,65. |

## b) Aus dem Abschlemmungsrückstande A—R.

C-Bestimmung.

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| s | = 0,2539. | 0,2043. | 0,1774. |
| $CO_2$ | = 0,4735. | 0,3837. | 0,3319. |
| $H_2O$ | = 0,1527. | 0,1238. | 0,1113. |

| | 1. | 2. | 3. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| C | = 50,86. | 51,22. | 51,026. | 51,036. |
| H | = (6,68?) | (6,67?) | 6,95. | 6,94. |

N-Bestimmung.

s = 0,2965; V = 46,8; t = 19,4; B = 760; v = 42,56; m = 0,05346;
p = 18,03 Prc.

S-Bestimmung.

s = 0,7044; $BaSO_4$ = 0,045; S = 0,00615 = 0,87 Prc.

Asche-Bestimmung.

s = 0,5038; Asche = 0,0033 = 0,65 Prc.

Die Zusammensetzung ist also:

| | | Aschefrei. |
|---|---|---|
| C | = 51,036. | 51,37. |
| H | = 6,94. | 6,99. |
| N | = 18,03. | 18,14. |
| S | = 0,87. | 0,87. |
| Asche | = 0,65. | O = 22,63. |

Die oben p. 29 angewandten Mengen Krystalloidmehl gaben

1 = 20 gr 2 = 20 gr

6,982 gr = 34,9 Prc. 7,039 gr = 35,0 Prc.

und die Masse A—R = 65 gr : 8,93 gr = 13,7 Prc.

Demnach war die Ausbeute an Proteinsubstanz:

Wässrige Lösung.

| | Durch $CO_2$ gefällt. | Durch Cu-salz gefällt. | Rückstand. | In Summa. |
|---|---|---|---|---|
| Krystalloidmehl = | 3,26 Prc. | 17,7 Prc. | 34,9 Prc. | 56,2 Prc. |
| A—R | = 10,30 „ | nicht bestimmt. | 13,7 „ | 27,0 „ |

## III. Die bei der Einwirkung von 10 Prc. NaCl-Lösung erhaltenen Proteinsubstanzen.

Th. Weyl [1]) wandte als auflösendes Mittel für die Krystalloide von Bertholletia diese Lösung an; aus der Lösung wird durch Zusatz von viel Wasser und darnach Einleiten von $CO_2$ gefällt. Die Auszüge mit NaCl-Lösung zeigen saure Reaction. Die gefällte Substanz wird mit viel Alkohol und Aether gewaschen.

Ich habe das nämliche Verfahren auf das Krystalloidmehl und die Masse A—R angewandt. Die Substanzen wurden mit NaCl-Lösung befeuchtet im Mörser zerrieben, dann mehr NaCl-Lösung zugesetzt; nach gutem Durchrühren filtrirte ich sogleich und wusch das Ungelöste mit derselben Flüssigkeit so lange, als im Ablauf beim Zusatz von Wasser noch deutliche Trübung eintrat; das gesammte Filtrat, das stets stark sauer reagirte, wurde mit viel Wasser verdünnt und dann $^1/_2$—1 Stunde hindurch $CO_2$ eingeleitet; bei längerer Ruhe in der Kälte setzte sich die gefällte feinkörnige Substanz am Boden ab und wurde darnach die nicht völlig klare Lösung mit dem Heber abgezogen, der Bodensatz abfiltrirt, auf dem Filter mit nicht grossen Mengen Alkohol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur gewaschen und über $SO_4H_2$ getrocknet. Sie bildet, wie die aus wässriger Lösung gefällte Substanz, eine weisse, bröckliche und feinkörnige Masse und giebt mit Wasser befeuchtet unter dem Mikroskop ein jener Substanz ähnliches Bild: sehr kleine rundliche, durchscheinende Körner oder Scheibchen.

Die Filtration der Lösung in NaCl geht bei diesen Massen sehr langsam vor sich und erfordert bei 10—20 gr Substanz 6 bis 10 Stunden, wenn man den Rückstand möglichst erschöpfen will;

ebenso setzt sich die durch Wasser und $CO_2$ gefällte Substanz langsam nur vollständig ab, so dass ich bei den meisten Versuchen vom Abend bis zum Morgen stehen lassen musste. Die äusserst feinkörnige Fällung filtrirt anfänglich trübe.

Trocknet man die Fällung wasserhaltig, oder mit wässrigem Spiritus übergossen über $SO_4H_2$, so bleibt sie als gelblich-, oder grauweiss-hornartiger, durchscheinender, etwas spröder Rückstand ohne jegliche Structur.

In der Salzmutterlauge sind erhebliche Mengen Eiweisssubstanz gelöst, die ich durch Cu-Salz und Kali ausfällte. Im Extractionsrückstande bleiben ebenso grosse Mengen Eiweisskörper zurück, die ich dann durch Behandlung mit Kaliwasser vollständig gewann.

## A. Die aus NaCl-Lösung gefällte Substanz.

### a) Krystalloidmehl.

13 gr gaben 1,195 gr $SO_3$-trockne Substanz. = 9,2 Prc.

10 „ „ 0,993 „ „ „ „ = 9,93 „

10 „ mit 125 ccm NaCl-Lösung nach und nach behandelt, 110 ccm abfiltrirte Flüssigkeit mit 600 ccm Wasser verdünnt, gaben 0,5 gr Substanz.

20 „ mit 200 ccm NaCl-Lösung in der Kälte digerirt, 120 ccm abfiltrirt; Rückstand mit 200 ccm Kochsalzlösung gewaschen, Filtrat 220 ccm; zu 340 ccm Filtrat $2^1/_2$ Liter Wasser; gab, 1,77 gr = 8,85 Prc.

Analyse.

C- und H-Bestimmung.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| s | = 0,2395. | 0,2060. |
| $CO_2$ | = 0,4521. | 0,3905. |
| $H_2O$ | = 0,1461. | 0,1253. |

| | 1. | 2. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| C | = 51,52. | 51,70. | 51,61. |
| H | = 6,78. | 6,75. | 6,77. |

N-Bestimmung.

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| s | = 0,2188. | 0,2606. | 0,292. | 0,247. |
| V | = 35,2 ccm. | 41,95. | 46,8. | 39,5. |
| t | = 15,4°. | 18,0°. | 19,5°. | 20,4°. |
| B | = 760,5. | 763,0. | 763,0. | 767,5. |
| v | = 32,77. | 38,47. | 42,71. | 36,11. |
| m | = 0,4116. | 0,04832. | 0,05364. | 0,04535. |

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|
| p | = 18,81. | 18,54. | 18,37. | 18,36. |

Mittel (unter Ausschluss von 1).

p = 18,42 Prc.

Asche-Bestimmung.

s = 0,4108; Asche = 0,0035 = 0,85 Prc.

S-Bestimmung.

s = 0,6497; $BaSO_4$ = 0,045; S = 0,00617 = 0,95 Prc.

Zusammensetzung gefunden.

| | | Aschefrei. |
|---|---|---|
| C | = 51,61. | 52,05. |
| H | = 6,77. | 6,83. |
| N | = 18,42. | 18,57. |
| S | = 0,95. | 0,96. |
| Asche | = 0,85. | O = 21,59. |

b) Abschlemmungs-Rückstand A—R.

N-Bestimmung.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| s | = 0,3032. | 0,2026. |
| V | = 47,5 ccm. | 31,7. |
| t | = 15,5°. | 15,5°. |
| B | = 764,5. | 763. |
| v | = 44,29. | 29,62. |
| m | = 0,05563. | 0,03720. |

| | 1. | 2. | Mittel. |
|---|---|---|---|
| p | = 18,34. | 18,36. | 18,35. |
| | | | Aschefrei. |
| | | | 18,43. |

Aschebestimmung.

s = 0,568; Asche = 0,0026 = 0,46 Prc.

Demnach ist der N-Gehalt fast genau derselbe wie der der vorigen Substanz.

C- und H-Bestimmung. Hierzu ein andres gleiches Präparat aus dieser Masse; 1—3 im Platinschiffchen im Luft- und Sauerstoffstrome, 4—6 mit chromsaurem Blei verbrannt.

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| s | = 0.2775. | 0,2232. | 0,2603. | 0,2626. | 0,2854. | 0,2797. | |
| $CO_2$ | = 0,5210. | 0,4186. | 0,4858. | 0,4904. | 0,5337. | 0,5268. | |
| $H_2O$ | = 0,1742. | 0,1358. | 0,1692. | — | — | 0,1747. | Mittel von |
| Asche | = — | — | 0,0008. | — | — | — | 1, 2, 5 u. 6. |
| C | = 51,21 %. | 51,15 %. | 50,9 %. | 50,93 %. | 51,03 %. | 51,36 %. | 51,19 %. |
| H | = 6,97 „ | 6,76 „ | 7,22 „ | — | — | 6,94 „ | 6,89 „ |
| Asche | = — | — | 0,30 „ | — | — | — | 0,30 „ |

S-Bestimmung.

s = 0,8444 gr; $BaSO_4$ = 0,0600; S = 0,00823 = 0,97 Prc.

Asche-Bestimmung.

s = 0,5770 gr; Asche 0,0014 = 0,24 Prc.

Die Zusammensetzung ist:

| | | Aschefrei. |
|---|---|---|
| C | = 51,19 | = 51,31. |
| H | = 6,98 | = 6,90. |
| N | = 18,35 | = 18,43. |
| S | = 0,97 | = 0,97. |
| O | = — | = 22,39. |
| Asche | = 0,24. | |
| (do. Subst. zur N-Best.) | = 0,46. | |

Eine kleine Quantität dieses Körpers wurde in Kaliwasser gelöst und daraus durch $SO_3$ gefällt; es wurde nun folgende Zusammensetzung gefunden:

C- und H-Best. (1 im Platinschiffchen und O-strome, 2 mit chroms. Blei verbrannt).

| 1. | 2. | | 1. | 2. | Mittel. | Aschefrei. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| s = 0,2677. | 0,2271. | C = | 50,86. | 50,99. | 50,92. | 51,18. |
| $CO_2$ = 0,4992. | 0,4246. | H = | 6,79. | 7,09. | 6,94. | 6,96. |
| $H_2O$ = 0,1636. | 0,1450. | Asche = | 0,52. | — | 0,52. | — |
| Asche = 0,0014. | — | | | | S = 1,10. | 1,10. |

S-Bestimmung.

s = 0,7737; $BaSO_4$ = 0,063; S = 0,00864 = 1,10 Prc.

N-Bestimmung nicht ausgeführt.

Bei verschiedenen Bestimmungen der Menge des aus der Masse A—R auf diese Weise erhaltenen Körpers ergab sich

1) von 20 gr — 3,642 gr = 18,2 Prc.
2) „ 20 „ — 1,82 „ = 14,1 „
3) „ 50 „ — 7,65 „ = 15,3 „

Bei 1 und 2 wurde auf je 20 gr A—R im Ganzen 350 ccm 10 prc. Kochsalzlösung verwandt und 300 ccm filtrirte Flüssigkeit erhalten, die dann mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt worden ist; in 3 wurden auf 50 gr, im Ganzen 500 ccm Kochsalzlösung verwandt und 450 Filtrat erhalten.

Die gefällte Substanz erwies sich beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter, nachdem das Kochsalz grösstentheils entfernt war, als so löslich in Wasser, dass in 2 und 3 bedeutende Verluste eintraten; das Waschwasser schied, in Salzhaltige Flüssigkeit tropfend, eine Masse weissflockiger Substanz wieder ab.

Die Ausbeute war also beinahe doppelt so gross als bei Krystalloidmehl.

| A—R. | Krystalloidmehl. |
|---|---|
| 18,2 Prc. | 9,93 Prc. |

Aber auch in der Zusammensetzung der Substanzen beider Materialien zeigt sich ein wesentlicher Unterschied,

| A—R. | Krystalloidmehl. | |
|---|---|---|
| C = 51,31. | 52,05. | ± = 0,71. |
| H = 6,90. | 6,83. | |
| N = 18,43. | 18,57. | ± = 0,14. |
| S = 0,97. | 0,96. | |
| O = 22,39. | 21,59. | |
| Asche = 0,24. | 0,85. | |

und darf aus der Differenz namentlich im Gehalt an C geschlossen werden, dass die Krystalloidreiche Masse A—R einen reinern Körper liefert, als das an Proteinkörnern und Globoiden reiche Krystalloidmehl.

Durch Auflösen in Kaliwasser und Fällen mit Säure aus dieser Lösung wird, wie die obige Analyse zeigt, die Zusammensetzung der Substanz nicht wesentlich geändert.

Zur Charakteristik der Substanz führe ich nur an:

1) dass sie frisch gefällt in warmem und in Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich ist, nach Behandlung mit Alkohol und Aether unlöslich;
2) dass sie frisch gefällt sich in NaCl-Flüssigkeit wieder völlig löst, nach der Behandlung mit Alkohol und Aether nur theilweise;
3) dass sie von Kaliwasser leicht und vollständig klar gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren in sehr voluminösen, losen, langsam sich absetzenden Flocken unvollständig nur gefällt wird;
4) dass bei Ueberschuss von Säure in 3 keine Fällung, sondern eine weisslich trübe Flüssigkeit entsteht.

Wird die Zusammensetzung mit der von Weyl aus Bertholletia-Nüssen dargestellten Substanz verglichen:

| | Ricinus. | Bertholletia. |
|---|---|---|
| A—R. | Krystalloidmehl. | |
| C = 51,21. | 52,05. | 52,43. |
| H = 6,90. | 6,83. | 7,12. |
| N = 18,43. | 18,57. | 18,10. |
| S = 0,97. | 0,96. | 0,55. |
| O = 22,39. | 21,59. | 21,88. |

so ergeben sich wesentliche Unterschiede für den Gehalt an C, N und S.

## B. Die aus der NaCl-Mutterlauge durch Cu-Salze gefällten Substanzen.

Bei Zusatz von Cu-Lösung entsteht sofort ein beträchtlicher bläulich-flockiger Niederschlag, dessen Menge durch der angewandten Cu-Lösung entsprechende Mengen Kalilauge vermehrt wird.

a) Krystalloidmehl.

Die Mutterlauge

1) von 10 gr gab bei sofortigem Zusatz der zur Zersetzung des Cu-Salzes erforderlichen Menge Kali 2,154 gr getr. Niederschlag = 21,5 Prc.
2) von 20 gr gab desgl. 2,835 „ „ „ = 28,3 „
3) „ 20 „ „ „ 4,694 „ „ „ = 23,5 „

Bei Bestimmung von N, ferner CuO und Asche wurde in diesen Niederschlägen gefunden:

CuO und Asche: 23,93 Prc. (s = 0,9088 bei 130° getr.; CuO und Asche = 0,2175).

N-Bestimmung.

s = 0,5936; V = 64,5; t = 15,6; B = 756,5; v = 59,57; m = 0,07482; p = 12,60 Prc.,

woraus sich für reine Proteinsubstanz berechnet 16,56 Prc. N. Da die lufttr. gewogene Cu-Fällung in 2) 2,835 gr betrug und 12,41 Prc. Trockenverlust, 23,93 Prc. Asche und CuO gab, so waren darin 1,805 gr Proteinsubstanz enthalten, sodass 18,05 Prc. des Krystalloidmehls an Proteinsubstanz gefällt wurden.

b) Abschlemmungs-Rückstand A-R.

1) Gefällt aus der Mutterlauge von 40 gr mit 100 ccm Cu-Lösung (2 gr CuO enthaltend) a. 6,262 und aus dem Filtrat hiervon durch noch 40 ccm Cu-Lösung. b. 2,97 gr tr. Substanz.

Niederschlag a. enthielt 11,50 Prc. Feuchtigkeit u. 18,2 Prc. CuO u. Asche
„ b. „ 15,10 „ „ „ 40,2 „ „ „ „

Als Gehalt an Eiweisssubstanz berechnet sich hieraus 5,79 + 1,31 gr = 7,10 gr = 17,75 Prc.

Das Krystalloidmehl und die Masse A—R gaben also nahezu gleiche Mengen: 18,05 und 17,75 Prc. durch Cu-Lösung fällbare Eiweisssubstanzen.

Es besitzen diese Niederschläge sämmtlich das Verhalten und die Eigenschaften der Cu-Verbindungen reiner Proteinkörper.

## C. Die im Extractionsrückstande enthaltene Eiweisssubstanz.

Die Darstellung geschah in derselben Weise, wie in I.

Erhalten wurde aus dem Rückstande von

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1) | 13 gr | Krystalloidmehl | 3,30 gr | = 25,4 Prc. |
| 2) | 10 „ | „ | 2,235 „ | = 22,35 „ |
| 3) | 10 „ | „ | 2,739 „ | = 27,39 „ |
| 4) | 20 „ | „ | 5,274 „ | = 26,37 „ |
| 5) | 20 „ | „ | 5,063 „ | = 25,06 „ |
| | | | im Mittel | = 25,30 Prc. |

lufttrockne Substanz.

Es gab somit die Krystalloidmasse:

| 1) direct mit Kaliwasser behandelt. | 2) mit warmem Wasser extrahirt. | 3) mit NaCl-Lösung extrahirt. |
|---|---|---|
| 44,0 Prc. | 35,0 Prc. | 25,3 Prc. |

Analyse.

C- und H-Bestimmung.

| | 1. | 2. | | 1. | 2. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| s | = 0,2239. | 0,2370. | C | = 51,12. | 51,18. | 51,16. |
| $CO_2$ | = 0,4197. | 0,4448. | H | = 6,91. | (6,55?) | 6,91. |
| $H_2O$ | = 0,1392. | 0,1396. | | | | |

N-Bestimmung.

s = 0,3656; V = 56,8; t = 20,1; B = 768,0; V = 52,03; m = 0,06535;
p = 17,87 Prc.; eine 2. Best. gab in 0,2178: 0,03900 N = 17,906 Prc.

S-Bestimmung.

s = 0,6825; $BaSO_4$ = 0,0470; S = 0,00645 = 0,94 Prc.

Asche-Bestimmung.

s = 0,5135; Asche = 0,0057 = 1,11 Prc.

Die Zusammensetzung ist hiernach.

| | | Aschefrei. |
|---|---|---|
| C | = 51,16. | 51,72. |
| H | = 6,91. | 6,98. |
| N | = 17,89. | 18,09. |
| S | = 0,94. | 0,94. |
| Asche | = 1,11. | 22,27. |

Der Körper gleicht in allen Eigenschaften der in I und II in derselben Weise dargestellten Substanz.

b) Abschl.-Rückstand A—R.

Der Extractionsrückstand von 20 gr gab:

1,90 gr mit $SO_3H_2$ gefällte Proteinsubstanz = 9,5 Prc.
0,51 „ „ Cu-Lös. „ „ = 2,55 „
im Ganzen 12,05 Prc. Proteinsubstanz.

In Bezug auf die Gesammtmenge der bei Behandlung mit Kochsalzlösung dargestellten, oder gefällten Proteinkörper ergiebt die Rechnung:

| | Krystalloidmehl. | A-R. |
|---|---|---|
| Aus der Lösung durch Wasser und $CO_2$ gefällt . . | 10,00 | 18,2 Prc. |
| Durch Cu-Salz ausgefällt . . . . . | 18,05 | 17,75 „ |
| Aus dem Extractions-Rückstande dargestellt . . . . | 25,30 | 12,05 „ |
| in Summa . | 53,35 | 48,00 „ |

so dass von 72 Prc. Proteinsubstanz des Krystalloidmehls ca. 19 Prc. gelöst oder zum kleinen Theil ungelöst im Rückstande geblieben sind; die Menge dieses Rückstandes betrug bei 20 gr Krystalloidmehl 4,62 gr = 23,1 Prc., wogegen bei der Behandlung I nur 16,7 Prc. rückständig waren. Die Masse A-R gab von 20 gr 7,0 gr Unlösliches oder 35 Prc.

## IV. Extraction des Krystalloidmehls mit verdünnter Säure und des Rückstandes hiervon mit Kalihaltigem Wasser.

Die Absicht war, zu ermitteln, ob die Extraction mit Säure enthaltendem Wasser, in welchem, wie Versuche zeigten, sich bedeutende Mengen Proteinsubstanz lösen, auf die Zusammensetzung der im Rückstande verbleibenden Eiweisskörper Einfluss hat. Ich wählte $SO_4H_2$-haltiges Wasser zu dem Versuch.

10 gr Krystalloidmehl wurde mit 500 ccm Wasser, dem 20 ccm Schwefelsäure mit 0,8 gr $SO_3$ oder 0,98 $SO_4H_2$ zugesetzt waren, 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln digerirt, dann filtrirt, der Rückstand gewaschen und dieser hierauf mit 500 ccm Wasser, vermischt mit 30 ccm Kalilauge von 0,70 Gehalt an $K_2O$ behandelt.

Die saure Lösung gab beim Neutralisiren mit Kali keinen Niederschlag, wurde daher sofort mit 45 ccm Lösung von $CuSO_4$ mit 0,9 CuO und entsprechender Menge Kali gefällt. Der Niederschlag wog lufttrocken 3,284 gr, gab Trockenverlust bei 130° 14,86 Prc., Verbrennungs-Rückstand im getrockneten Zustande 37,28 Prc., enthielt daher 62,72 Prc. organische Substanz. Somit enthielten 3,284 gr 1,741 gr organische Substanz und wurden gefällt 17,41 Prc. des Krystalloidmehls.

N fand ich im Cu-Niederschlag.

s = 0,3645; V = 29,2; t = 18,8°; B = 759; v = 26,48; m = 0,03426; p = 9,4 Prc.;

für die organische Substanz berechnet sich daraus 15,07 Prc. N, bestand daher aus einem Gemisch N-haltiger und N-freier Substanz,

Proteinsubstanzen und Kohlehydraten. Es ist indessen die Existenz N-ärmerer Verbindungen, als die Proteinstoffe, in den Krystalloiden sehr wahrscheinlich; so kann man auch, da Neutralisation der sauren Lösung keine Fällung bewirkte, diese als Hauptbestandtheile der Kupferfällung annehmen.

Aus dem Rückstande vom Schwefelsäure-Wasser wurden gewonnen 3,892 gr Proteinsubstanz (lufttrocken), also 38,92 Prc. des Krystalloidmehls, und darin gefunden:

N-Bestimmung.

s = 0,3057; V = 47,5; t = 19,2; B = 759,0; O = 43,18; m = 0,05423; p = 17,74 Prc. N.

Asche: s = 0,6407; Asche = 0,0159 = 2,48 Prc.;

berechnet auf aschefreie Substanz 18,22 Prc. N.

Es geht daraus hervor, dass die Behandlung mit Schwefelsäurewasser in der Kälte die Löslichkeit des grössten Theils der Eiweisskörper in Kaliwasser nicht ändert, so dass diese in nicht sehr viel geringerer Menge, wie bei directer Behandlung mit Kaliwasser (44 Prc.), nur von etwas höherem N-gehalt gewonnen werden.

Die Verhältnisse, in welchen die Bestandtheile des Krystalloidmehls bei den verschiedenen Behandlungsweisen abgeschieden, aus den Lösungen gefällt werden können, sind in übersichtlicher Zusammenstellung folgende:

| I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|
| 61 Prc. | 56,2. | 53,3. | 56,3 Prc. |

und geht daraus hervor, dass im Krystalloidmehl grössere Mengen von Stoffen vorhanden sind, darunter N-haltige, die bei keinem dieser Verfahren gewonnen werden können und dass diese N-haltigen Körper nicht als Eiweisskörper angesehen werden dürfen. Die Menge der unfällbaren N-Verbindungen kann aus den Angaben der obigen Bestimmungen (IV) in Bezug auf N-Gehalt leicht berechnet werden.

| | für 100 Krystalloidmehl. | | | Auf Proteinsubst. mit 18 Prc. N ber.) |
|---|---|---|---|---|
| Gefällter Cu-Niederschlag . . | 32,84 Prc. | mit | 2,61 Prc. N | (= 14,48 Prc.) |
| Gefällte reine Proteinsubst. (lufttr.) | 38,92 „ | „ | 6,20 „ N | (= 34,41 „ ) |
| in Summa . . . . . | | | 8,81 Prc. N | (= 48,89 „ ) |
| In dem Krystalloidmehl, lufttr., enthalten . . | | | 12,23 „ N | (= 67,87 „ ) |
| Demnach N in leicht löslichen und nicht fällbaren Verbindungen (und in unlöslicher Verbindung) | | | 3,42 Prc. N | (= 18,98 „ ) |

Ferner berechnet sich aus den Niederschlägen bei Behandlung mit NaCl (III):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fällung aus der Lösung durch $CO_2$ | 9,93 Prc. | mit 1,645 Prc. | N | (= 9,13 Prc.) |
| Fällung aus der Lösung mit Cu-Salz | 28,35 „ | „ 3,150 „ | N | (= 16,48 „ ) |
| Substanz aus dem Rückstande . | 25,30 „ | „ 4,118 „ | N | (= 22,85 „ ) |
| in Summa . . . | | 8,913 „ | N | (= 49,46 „ ) |
| Krystalloidmehl . . . . . | | 12,23 „ | N | (= 67,87 „ ) |
| Demnach nicht fällbarer N = | | 3,317 „ | N | (= 18,41 „ ) |

## V. Qualitative Versuche über die Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Krystalloide.

Nachdem ich vor langer Zeit schon bei Untersuchungen über Legumin und Conglutin die Beobachtung gemacht hatte, dass in den Fällungsflüssigkeiten von diesen Körpern, die namhafte Mengen von Kalisalzen enthalten, beträchtliche Quantitäten von Eiweisskörpern gelöst bleiben, und die Existenz solcher in Salze enthaltenden Flüssigkeiten löslichen Eiweisssubstanzen zur Genüge erwiesen war, ist dies auch für das Ricin-Krystalloidmehl durch die bereits mitgetheilten Untersuchungen wiederum dargethan worden und zwar für Flüssigkeiten, die schwefelsaures oder essigsaures Kalium neben Kaliumphosphat enthalten. Dennoch schienen mir einige Versuche wünschenswerth, ob Lösungen dieser Salze, sowie von Chlorkalium, weinsaurem Kalium u. a. bei directer Einwirkung auf die Substanz der Krystalloide, solche Materien daraus aufnehmen, resp. zu lösen vermögen.

Ich beschränkte meine Versuche auf die Salze:

schwefelsaures, phosphorsaures, weinsaures Kalium, essigsaures Natrium, Chlorkalium, Chlorammonium und Chlorcalcium,

und begnügte mich mit dem Nachweis der Proteinsubstanz in den erhaltenen Lösungen, die ich stets nur bei gewöhnlicher Temperatur herstellte.

Die Proteinsubstanz wurde zumeist dadurch nachgewiesen, dass ich sie aus der klaren Lösung mit Cu-Salz und Kali fällte, den Niederschlag abfiltrirte und hierauf in Kalilauge löste, wobei die charakteristische violettblaue Färbung der Lösung entscheidend ist; es kann jedoch auch durch Säuren wieder gefällt werden.

Krystalloidmehl wurde mit Salzlösung befeuchtet, damit zer-

rieben bis zum gleichmässigen dicken Brei, hierauf von dieser noch etwas hinzugefügt und nach ½ Stunde filtrirt.

Die Resultate sind kurz folgende:

a. Schwefelsaures Kalium, gesättigte Lösung, später durch Wasser verdünnt: bedeutende Mengen gelöst.
b. Phosphorsaures Kalium (Triphosphat), 10procentige Lösung; ebenso wie bei a.
c. Weinsaures Kalium: wenig gelöst.
d. Essigs. Natrium, 5procentige Lösung: bedeutende Mengen gelöst.
e. Chlorkalium, 12,5procentige Lösung: bedeutende Mengen gelöst; die Lösung trübte sich, wie eine mit NaCl bereitete, bei Zusatz von Wasser und setzte allmählich einen feinkörnigen Niederschlag ab.
f. Chlorammonium, 10procentige Lösung: bedeutende Mengen gelöst; die Lösung trübte sich bei Zusatz von Wasser sehr stark, wie die mit KCl- und NaCl-Lösung bereitete und setzte wie diese einen feinkörnigen Niederschlag ab.
g. Chlorcalcium, ca. 10 Prc. $CaCl_2$ enthaltende Lösung, löste ebenso beträchtliche Mengen und verhielt sich die Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser genau so, wie die mit NaCl, KCl, $NH_4Cl$ bereiteten Flüssigkeiten.

Keine der in a—d erhaltenen Lösungen zeigte ein Verhalten gleich dem von KCl, NaCl, $NH_4Cl$ und $CaCl_2$, sie blieben bei Zusatz von Wasser völlig klar, obwohl in allen, mit Ausnahme der von weinsaurem Kalium, Proteinsubstanzen in grosser Menge gefunden wurden.

Wenn nun auch daraus, dass sich in den genannten Salzlösungen ein grosser Theil der in den Krystalloiden enthaltenen Proteinstoffe löst, nicht ohne Weiteres auf ein Lösungsvermögen der Salze geschlossen werden kann, weil dem Wasser allein schon ein solches angehört, so lässt es sich doch auf Grund der von mir ausgeführten mannichfachen Versuche ungezwungen folgern und drängen verschiedene Beobachtungen, wie an den betreffenden Orten erwähnt wurde, zur Annahme desselben. Es hängt dies Vermögen aber von der besondern Natur und Beschaffenheit der Eiweisskörper ab.

Da die Wirkung des Chlorkaliums, Chlorammoniums und Chlorcalciums dieselbe wie die des Kochsalzes ist,

wird die Meinung nahegelegt, dass die Lösungsfähigkeit dieser Chlor-Verbindungen darauf beruhen möge, dass sie durch die Phosphorsäure der Proteinkörper eine theilweise Zersetzung erleiden, Salzsäure gebildet werde, welche sich mit bestimmten Eiweisskörpern bei Gegenwart von Chloriden zu leicht löslicher Verbindung, die durch viel Wasser unter Abscheidung eines Theils des Eiweisskörpers wieder zersetzt wird, vereinigt.

Schon von Bouchardat [1]) ist die lösende Wirkung höchst verdünnter Salzsäure oder besser eines mit wenig Salzsäure versetzten Wasser (z. B. 1 ccm Säure auf 1 Liter Wasser) auf Weizenkleber erwiesen worden, eine Beobachtung, die ich bei meinen Untersuchungen des Klebers als vollkommen begründet und richtig erkannte [2]); es kann so kein Zweifel darüber bestehen, dass höchst geringe Mengen Salzsäure schon im Stande sind, einige an sich wenig lösliche Proteinstoffe löslich zu machen und eine Wirkung herbeizuführen, wie sie für KCl-, NaCl- $NH_4Cl$- und $CaCl_2$-Lösung auf Krystalloide besteht, bei welcher letztern allerdings noch die Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Chloriden nothwendig erscheint.

Ich untersuchte zu weiterer Aufklärung die Einwirkung eines solchen Salzsäure-haltigen Wassers auf das Ricin-Krystalloidmehl und bestätigte, freilich nur qualitativ, dass davon grössere Mengen Proteinsubstanz in der Kälte gelöst wurden; bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkali-Chloriden wird das Lösungsvermögen insofern gesteigert, als diese die zersetzende Wirkung des Wassers auf die ClH-Eiweisskörper theilweise wenigstens aufheben.

Schwefelsäure-Wasser wirkte, wie nachgewiesen worden ist, ähnlich dem ClH-Wasser, jedoch schwächer und wurden gegen 14 Prc. Substanz weniger als von 10 Prc. NaCl-Flüssigkeit gelöst; dasselbe beobachtete ich für Essigsäure-Wasser.

Da KCl bei der Ernährung der Pflanze, nach den überzeugenden Versuchen von Nobbe [3]) eine bedeutende Rolle spielt, nicht aber NaCl, das ja immer nur in äusserst geringen Mengen in

---

1) Compt. rend. de l'Acad. XIV, 962.

2) Die Eiweisskörper der Getreidearten u. s. w. p. 25.

3) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen. Bd. 13.

Pflanzen vorkommt, so kann die eben bezeichnete Wirkung desselben auf Proteinstoffe zur Aufklärung der Rolle des Chlorkaliums bei der Pflanzenernährung mit beitragen.

---

Die Resultate vorstehender Untersuchung will ich nun in Folgendem kurz zusammenfassen.

1) Die Proteinkörner und Krystalloide der Ricinussamen enthalten ausser Eiweisskörpern andere N-haltige Verbindungen, leicht löslich in Wasser und Salze-haltigem Wasser, wahrscheinlich als Glycoside; jedenfalls sind diese Verbindungen, welcher Art sie auch sein mögen, wesentlich ärmer an N, als die Eiweisskörper und wie es scheint, nicht krystallisirbar.

2) Da alle Lösungen vom Krystalloidmehl nach Abscheidung der Eiweisskörper Reactionen auf Traubenzucker geben, wie R. Sachsse bereits für Bertholletia-Proteinkörner gefunden hat, so muss dieser als ein Bestandtheil der Proteinkörner angenommen werden, obwohl diese Glycose auch als aus der Zersetzung von Glycosid-artigen Verbindungen hervorgegangen angesehen werden kann.

3) Wasser von 40—50° C. löst aus diesem Mehl Proteinsubstanzen, in einiger und in um so grösserer Menge auf, je reicher die Substanz an freien, isolirten Krystalloiden ist, und folgt daraus, dass die Masse der Krystalloide darin grösstentheils löslich, die Masse der Proteinkörner und der Hüllmasse der Krystalloide fast ganz unlöslich ist.

4) Aus dieser wässrigen Lösung wird durch $CO_2$ ein Theil der gelösten Eiweisskörper in kleinen Körnchen oder Scheibchen gefällt, ein anderer grösserer Theil bleibt gelöst; es gab die Lösung von

| Krystalloidmehl. | Masse A-R. |
|---|---|
| 3,2 Prc. | 10,30 Prc. |

an gefällter Substanz.

Dieselbe ist ihrer Zusammensetzung nach nicht rein und nur ein Präparat nähert sich in der Zusammensetzung der, welche Sachsse für die aus Paranüssen dargestellte Substanz ermittelt hat, während es dem von Weyl aus Bertholletia-Krystalloiden mittelst NaCl-Lösung erhaltenen einige Aehnlichkeit zeigt.

| Ricinus. | Paranuss. | |
|---|---|---|
| | Weyl. | Sachsse. |
| C = 52,34. | 52,43. | 51,42. |
| H = 6,74. | 7,12. | 7,31. |
| N = 17,90. | 18,10. | 18,21. |
| S = 1,07. | 0,55. | 1,37. |
| O = 21,95. | 21,88. | 21,69. |

5) NaCl-Lösung (10 Prc.), löst gleichfalls bedeutende Mengen Eiweisskörper und zwar um so mehr, je reicher die Masse an Krystalloiden ist, so dass die Substanz der Krystalloide als grösstentheils löslich, die Masse ihrer Hüllsubstanz und der Proteinkörner als zum grösseren Theil unlöslich darin erscheint.

6) Wasser und $CO_2$ fällen aus der durch die genannten Chloride bewirkten Lösung nur einen Theil der Eiweisskörper als weisse körnige, oder Scheibchen-artige Masse, während eine beinahe ebenso grosse oder grössere Menge in der Mutterlauge gelöst bleibt [1]).

| | Krystalloidmehl. | Masse A-R. |
|---|---|---|
| Gelöst im Ganzen . . . . . | 28,0 Prc. | 36 Prc. |
| Davon gefällt durch $H_2O$ und $CO_2$ . | 9,93 „ | 18,2 „ |

7) Der gefällte Proteinkörper ist bezüglich des Gehalts an C, N und S wesentlich verschieden, nicht nur von der aus Bertholletia-Krystalloiden von Weyl dargestellten, es sind auch die aus dem Krystalloid-reichen Abschlemmungsrückstande und aus Krystalloidmehl erhaltenen Körper im Gehalt an C wesentlich von einander verschieden.

| Ricinus. | | Bertholletia. | |
|---|---|---|---|
| A-R. | Krystalloid-Mehl. | | |
| C = 51,31. | 52,05. | 52,43. | (sämmtlich aschefrei berechnet.) |
| H = 6,90. | 6,83. | 7,12. | |
| N = 18,43. | 18,57. | 18,10. | |
| S = 0,97. | 0,96. | 0,55. | |
| O = 22,39. | 21,59. | 21,88. | |

Ebenso zeigen die Aschengehalte beträchtliche Unterschiede:

| Ricinus. | | Bertholletia. |
|---|---|---|
| A-R. | Krystalloidmehl. | |
| 0,24 Prc. | 0,85 Prc. | 2,66—5,36 Prc. |

1) Aus den Mittheilungen von Weyl über die Bertholletia-Krystalloide (Hoppe-Seyler, Zeitschr. I, 72—101) ist nicht ersichtlich, wie gross die Menge der gefällten Substanz im Verhältniss zum Rohmaterial ist.

Hiernach darf man schliessen, dass, je reicher die angewandte Substanz an Krystalloiden ist, der Gehalt des aus dieser Lösung gefällten Proteinkörpers an C und Asche, um so mehr sich erniedrigt. Das Präparat aus A—R ist beinahe frei von Aschensubstanzen.

8) Die Zusammensetzung des Körpers aus Krystalloidmehl weicht von der des Conglutins aus gelben Lupinen im C-gehalt noch erheblich ab, wogegen das Präparat aus A—R diesen sehr nahe kommt.

| Conglutin aus gelben Lupinen. | Substanz aus A—R. | Krystalloid-Mehl. |
|---|---|---|
| C = 50,83. | 51,31. | 52,05. |
| H = 6,92. | 6,90. | 6,83. |
| N = 18,33. | 18,43. | 18,57. |
| S = 0,91. | 0,97. | 0,96. |
| O = 23,04. | 22,39. | 21,59. |

9) Ausser dem Kochsalz lösen auch KCl, $NH_4Cl$ und $CaCl_2$ in etwa 10—12 Prc. Lösung grosse Mengen Eiweisssubstanz auf und verhalten sich die entstehenden Flüssigkeiten gegen Wasser und $CO_2$ genau wie die von NaCl-Lösung.

Ebenso wird von Lösungen des schwefelsauren, weinsauren, phosphorsauren Kaliums, des essigsauren Natriums und wahrscheinlich noch mancher andern Salze Eiweisssubstanz in namhafter Menge gelöst, durch Wasser und $CO_2$ jedoch keine Fällung bewirkt.

10) Saure, mit wenig Salz-, Schwefel-, Essigsäure gemischte Wässer, haben eine den zuletzt genannten Salzen ähnliche Wirkung.

11) Wasser mit 1 gr KHO pr. Liter löst fast die gesammte Menge der Eiweisskörper des Krystalloidmehls und des Rückstandes A—R augenblicklich auf, ebenso der Extractionsrückstände von der Behandlung mit Wasser, Salzen und Säuren.

Es gaben die verschiedenen hierzu angewandten Materien folgende Mengen:

A) Fällung aus der Lösung in Kaliwasser durch Säuren:

| | a) Kryst.-Mehl. | b) A—R. | c) Wasser-Extract. Rückst. v. Kryst.-Mehl. | d) NaCl-Extr. Rückst. von Kryst.-Mehl. | A—R. | e) $SO_3$-Extr. Rückst. von Kryst.-Mehl. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 44,0; | 32,3; | 34,9; | 25,30; | 9,5; | 38,9 Prc. |

B) Durch Cu-Salz und auf andere Weise gefällte Substanzen:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 17,0; | 14,9; | 21,3; | 28,00; | 38,5; | 17,4 Prc. |
| in Sa. | 61,0; | 47,2; | 56,2; | 53,30; | 48,0; | 56,3 Prc. |

Da das Krystalloidmehl bei Berechnung des gefundenen N auf Eiweisskörper mit 18 Prc. N, nach p. 19 und 20 ca. 72, lufttrocken 67,87 Prc. Eiweisssubstanzen enthielt, die Masse A—R nach pag. 20 55,77 Prc., so ergiebt die Vergleichung dieser Zahlen an nicht fällbaren N-Verbindungen (als Eiweisskörper mit 18 Prc. N berechnet):

6,87 Prc. 8,5 Prc. 11,67 Prc. 14,47 Prc. 7,77 Prc. 11,57 Prc. [1]).

12) Die mittelst Kaliwasser gelösten und durch Säure gefällten Substanzen haben eine nahezu übereinstimmende Zusammensetzung.

| | 1) Kryst.-Mehl direkt mit KHO-Wasser behandelt. | | | 2) Wasser-Extract.-Rückst. | | 3) NaCl-Extr.-Rückst. | 4) $SO_3$-Extr.-Rückst. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | a) mit $SO_3$. | b) mit $CO_2$. | c) mit Essigs. gefällt. | Kryst.-Mehl. mit $SO_3$ gefällt. | A—R. mit $SO_3$ gefällt. | mit $SO_3$ gef. | mit $SO_3$ gef. |
| C = | 51,66. | — | 52,17. | 51,49. | 51,37. | 51,72. | — |
| H = | 6,97. | — | 7,03. | 7,01. | 6,99. | 6,98. | — |
| N = | 18,15. | 18,03. | — | 18,06. | 18,14. | 18,09. | 18,22. |
| S = | 0,93. | — | — | 0,79. | 0,87. | 0,94. | — |
| O = | 22,29. | — | — | 22,65. | 22,63. | 22,27. | — |

13) Die bei directer Behandlung des Krystalloidmehls mit Kali-Wasser gelöste und durch Säure gefällte Proteinsubstanz enthält grössere oder geringere Mengen der auch in Wasser, Salzlösungen und angesäuertem Wasser löslichen Eiweisskörper, die im isolirten Zustande sich leicht in Kaliwasser lösen und durch Säure flockig, jedoch unvollständig gefällt werden.

14) Dieselbe verhält sich wie ein Gemenge von ähnlichen Körpern, die in Bezug auf Löslichkeit in reinem, Salze- oder Säurehaltigem Wasser verschieden und auch in der Zusammensetzung nicht gleich sind. Es geht dies aus folgenden Thatsachen hervor:

---

1) Ganz anders noch gestalten sich diese Zahlen, wenn der in allen Niederschlägen enthaltene N und daraus Proteinsubstanz mit 18 Prc. N berechnet wird, ein Verfahren, das dem substantiellen Bestand der Massen zwar nicht entspricht, sich aber zur vergleichenden Uebersicht empfiehlt:

| Krystalloidmehl: | 1) Extraction mit Kaliwasser. | 2) mit NaCl.-Lös. | 3) mit $SO_3$-Wasser. |
|---|---|---|---|
| N in Säure-Niederschlag . . | 7,163. | 4,118. | 6,20. |
| N in allen übrigen Niederschl. | 3,79. | 4,795. | 2,61. |
| N im Ganzen gefällt . . . | 10,953. | 8,913. | 8,81. |
| Proteinsubstanz . . . . . | 60,79. | 49,46. | 48,49 Prc. |
| Nicht gefällter oder ungelöster N, als Proteinsubst. berechnet | 7,08. | 18,41. | 18,98 „ |

a. Die Menge des Niederschlags nimmt bei anhaltendem Waschen mit Wasser erheblich ab;
b. ebenso verhält sich die Cu-Verbindung, die bei langem Waschen mit Wasser an Masse sich um ein bedeutendes vermindert;
c. aus der Lösung wird eine wesentlich geringere Menge gefällt, wenn mehr als zur Neutralisation erforderliche Säure angewandt wird und Alkalisalze in einiger Quantität vorhanden sind;
d. der Gehalt des Niederschlags und seiner Cu-Verbindung an C nimmt bei anhaltendem Waschen mit Wasser ab und ist bei $SO_3$-Fällung geringer als bei der mit Essigsäure (s. pag. 17 und 18, 25).

15) Die Zusammensetzung des in den Proteinkörnern und Krystalloiden der Ricinussamen vorwaltenden Eiweisskörpers entspricht derjenigen, welche für die aus mit viel warmem Wasser extrahirten Rückständen von A—R, und mittelst Fällung durch $H_2O$ und $CO_2$ aus der NaCl-Lösung von A-R dargestellten Proteinsubstanzen gefunden worden ist und die dem Conglutin aus gelben Lupinen am nächsten steht.

| Aus NaCl-Lös. von A—R gefällt. | Aus dem Wasser-Extract.-Rückst. von A—R. | Conglutin aus gelben Lupinen. |
|---|---|---|
| C = 51,31. | 51,37. | 50,83. |
| H = 6,90. | 6,99. | 6,92. |
| N = 18,43. | 18,14. | 18,33. |
| S = 0,97. | 0,87. | 0,91. |
| O = 22,39. | 22,63. | 23,04. |

16) Es enthalten jedoch die Proteinkörner sowohl, wie die Krystalloide auch C-reichere und N-ärmere Eiweisskörper; solche wurden gewonnen:

a. Durch Erhitzen der Filtrate von den Niederschlägen nach I; der C-gehalt steigt in dem hierbei entstehenden Coagulationsprodukt auf 53,3 Prc., während der N-Gehalt auf 16,07 Prc. herabsinkt (siehe pag. 18).
b. Durch Zersetzung der Cu-Niederschläge aus denselben Filtraten mittelst angemessener Mengen verdünnter Schwefelsäure, wobei ein Körper mit 53,8 Prc. C und 16,5 Prc. N abgeschieden wird (s. p. 25).

17) Nachgewiesen wurden ferner in Weingeist leicht lösliche und aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol fällbare Protein-

stoffe (Glutenide). Obwohl ihre Zusammensetzung nicht hinreichend genau festgestellt worden ist, ist es doch kaum zweifelhaft, dass sie dem Mucedin und Glutenfibrin am meisten gleichen und die aus dem Cu-Niederschlage wie so eben erwähnt, durch $SO_3$ abgeschiedene Substanz darf der Zusammensetzung nach als eine solche angesehen werden. Sie werden bei dem Verfahren I theilweise gefällt, ein grösserer Theil davon bleibt gelöst; ebenso werden sie bei den übrigen Behandlungsweisen mit Wasser, NaCl-Lösung oder $SO_3$-Wasser in grösserer oder geringerer Menge gelöst, so dass in den Extractionsrückständen nicht bedeutende Reste davon zurückbleiben. Als Bestandtheile von Niederschlägen, deren Masse grösstentheils unlöslich oder schwerlöslich in Wasser ist, werden sie beim Waschen mit Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur, in welchem sie löslich sind, wenn auch nicht vollständig, so doch der grössten Menge nach abgeschieden.

18) Da reines oder Säure oder Salze enthaltendes Wasser diese Körper gleichzeitig mit dem, dem Conglutin ähnlichen, in gewisser Menge löst und sie aus der wässrigen und NaCl-Lösung durch $CO_2$ oder $H_2O$ und $CO_2$ mit diesem zum Theil gefällt werden, so erklärt sich hieraus sowohl die geringere Reinheit der aus wässriger Lösung gefällten Substanz, als auch der Unterschied im C-Gehalt der Substanzen aus dem Proteinkörner-reichen Krystalloidmehl und dem Krystalloid-reichen Abschlemmungsrückstande A—R.

| Aus wässriger Lösung gefällt. | | Aus NaCl-Lösung gefällt. | |
|---|---|---|---|
| Kryst.-Mehl. | A—R. | Kryst.-Mehl. | A—R. |
| C = — | 52,34. | 52,05. | 51,31. |
| H.= — | 6,47. | 6,83. | 6,90. |
| N = 16,93. | 17,90. | 18,57. | 18,43. |
| S = — | 1,07. | 0,96. | 0,97. |
| O = — | 21,95. | 21,59. | 22,39. |

19) Zwischen der mittelst NaCl-Lösung von mir aus Ricinussamen und von Weyl aus Bertholletiafrüchten dargestellten Substanz bestehen so erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung, wie oben schon hervorgehoben wurde (p. 46), dass sie nicht für identische Materien angesehen werden können; es folgt hieraus,

a. dass es entweder Proteinstoffe dieser Art von verschiedener Zusammensetzung giebt oder
b. dass die eine von den gefällten Substanzen nicht rein ist, oder

c. dass bei dieser Darstellungsmethode Zersetzung der ursprünglichen Substanz eintritt.

Das Weyl'sche sogenannte Pflanzen-Vitellin gleicht in seiner Zusammensetzung so sehr dem Gliadin aus Weizenkleber, was Weyl allerdings nicht bemerkt hat [1]), dass man beide für ein und denselben Körper halten könnte, doch ist Gliadin beinahe aschefrei und reicher an S, als das Weyl'sche Pflanzen-Vitellin. Zur Vergleichung sei hier das Mittel der Analysen (1) und eine Einzel-Analyse eines der reinsten Präparate (2) von Gliadin (s. „Die Eiweisskörper etc." p. 56) angeführt.

| Gliadin (aschefrei). | | Weyl's Pflanzen-Vitellin (aschefrei berechnet). |
|---|---|---|
| 1. | 2. | |
| C = 52,67. | 52,40. | 52,43. |
| H = 7,10. | 6,92. (Asche 0,26). | 7,12. (Asche 2,66 = 5,36.) |
| N = 18,01. | 18,13. | 18,10. |
| S = 0,85. | 0,92. | 0,55. |
| O = 21,73. | 21,63. | 21,88. |

Gleichwohl sind die Körper nicht identisch und offenbar von ganz verschiedener Structur.

Aus den Analysen der Substanzen des Krystalloidmehls und des Abschlemmungs-Rückstandes geht wohl unzweideutig hervor, dass die erstere weniger rein ist in Folge der Lösung und Fällung C-reicherer Proteinstoffe zugleich mit dem Conglutin-ähnlichen Körper. Da Weyl nun nicht reine Paranuss-Krystalloide, sondern ein Gemisch derselben mit Proteinkörnern anwandte, so dürfte die Annahme, dass das Präparat keine reine Substanz darstellt, wohl als zulässig gelten, insbesondere da das Sachsse'sche Präparat eine der Ricinsubstanz sehr nahestehende Zusammensetzung zeigt.

| Ricinsubstanz. | Paranusssubstanz von Sachsse. |
|---|---|
| C = 51,31. | 51,42. |
| H = 6,90. | 7,31. (Aschefrei berechnet.) |
| N = 18,43. | 18,21. |
| S = 0,97. | 1,37. |
| O = 22,39. | 21,69. |

1) Wenn Weyl (Hoppe-Seyler, Zeitschr. p. 100) sagt: „Das Vitellin der Paranuss zeichnet sich durch seinen hohen N-Gehalt vor allen bisher bekannten Eiweissstoffen aus", so kann das wohl nicht ernsthaft gemeint sein, da ich meine Untersuchungen über Gliadin und Conglutin schon vor ca. 10 Jahren publicirt habe.

Die Möglichkeit, dass es verschiedene in den Chloriden von Na, K, $NH_4$ und Ca lösliche und durch $CO_2$ aus der Lösung fällbare Substanzen giebt, oder dass diese überhaupt keine ganz constante Zusammensetzung haben, ist indessen nicht ausgeschlossen.

20) Ueber die Natur der Eiweisskörper in den Ricin-Krystalloiden giebt insbesondere die Untersuchung des Abschlemmungs-Rückstandes Aufschluss; sie beweist, dass diese Krystalloide in warmem Wasser und in den Lösungen der Chloride von K, Na, $NH_4$ und Ca sich wohl vollständig lösen und mindestens 2 Eiweisskörper von verschiedener Zusammensetzung, von denen einer dem Conglutin sehr ähnlich, der andre aber reicher an C und ärmer an N ist, darin enthalten sind.

21) Die Proteinkörner enthalten ebenfalls mehrere in Wasser und Chloriden zumeist unlösliche Eiweisskörper, deren einer in der Zusammensetzung dem Conglutin nahekommt, während die übrigen dem Mucedin oder Glutenfibrin gleichen, in Weingeist löslich sind und mehr C, weniger N als Conglutin enthalten.

22) Durch Auflösen in Kaliwasser und Fällen mit Säure wird die Zusammensetzung aller dieser Eiweisskörper, die sich leicht darin lösen, nicht geändert.

23) Die aus der Lösung in Kali-haltigem Wasser mit Essigsäure erhaltenen Fällungen lösen sich in frischem Zustande in NaCl-, KCl- etc. Flüssigkeit theilweise auf, in sehr viel geringerer Menge, wenn mit Schwefelsäure gefällt worden ist.

Die Fällung aus 10 gr A.-R. mittelst Essigsäure gab:

| a) Durch $HO_2$ und $CO_2$ aus der NaCl-Lös. gefällt. | b) In der Fällungsflüssigkeit von a gelöst geblieben. | c) Unlöslich in NaCl-lösung. |
|---|---|---|
| 0,939 gr = 9,4 Prc. | nicht best. | 1,784. |

Die Fällung von 20 gr A.—R. mittelst Schwefelsäure gab:

| | | |
|---|---|---|
| 0,3426 gr = 1,7 Prc. | nicht best. | nicht best. |

Die Fällung aus einer nicht gewogenen kleinen Menge zerriebener und entfetteter Paranüsse mit Essigsäure gab:

| | | |
|---|---|---|
| 0,484 gr | nicht best. | 0,513 gr. |

24) Die Proteinsubstanzen der Ricinussamen (Klebermehl und Krystalloide, lösen sich leicht und fast augenblicklich in Kalk- und Baryt-Wasser farblos auf. In diesen Lösungen entstehen durch Essigsäure gallertartig-flockige voluminöse Fällungen, die in Chloriden völlig unlöslich sind, wie angenommen werden darf, in Folge der Loslösung der Phosphorsäure von den Eiweisskörpern. Es gaben

| 7,5 gr A.-R. | 7,5 dsgl. |
|---|---|
| mit Kalkwasser: | mit Barytwasser: |
| 2,316 gr | 2,274 gr |
| = 30,9 Prc. | = 30,3 Prc. |

gefällte Proteinsubstanz, während Kaliwasser 32,3 Prc. ergeben hatte. In der Fällungsflüssigheit blieben bedeutende Mengen Proteinsubstanz gelöst.

Die näheren Untersuchungen können in einiger Zeit erst beendet werden.

Ueber den

# Stickstoffgehalt der Pflanzen-Eiweisskörper

nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp.

Von

**H. Ritthausen.**

---

**Bonn 1878.**

Separat-Abdruck aus Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie.

Verlag von Emil Strauss.

# Ueber den Stickstoffgehalt der Pflanzen-Eiweisskörper nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp.

Von

**H. Ritthausen.**

(Fortsetzung aus Bd. XVI, pg. 293—301.)

In Bd. XVI, p. 293—301 theilte ich eine grössere Anzahl von N-Bestimmungen in den von mir früher dargestellten, beschriebenen und analysirten Präparaten von Conglutin, Legumin etc. mit, welche von Herrn Hans Settegast auf meine Veranlassung ausgeführt worden waren. Die sehr hohen Gehalte an N in Conglutin und Legumin, welche sich daraus ergeben, und die meist sehr erheblichen Differenzen im Vergleich zu den Bestimmungen nach Will-Varrentrapp nöthigten mich, die Resultate einer sorgfältigen und genauen Prüfung zu unterwerfen und ihre Richtigkeit durch eine hinreichende Zahl von mir selbst ausgeführter Analysen zu untersuchen.

Es hat sich hierbei leider herausgestellt, dass die Bestimmungen des Herrn S. zum grössern Theil nicht richtig sind, vielmehr zu hohe Resultate geliefert haben und von Herrn S. eine Fehlerquelle übersehen oder nicht hinreichend gewürdigt worden ist, die einen wesentlichen Einfluss bei der volumetrischen Bestimmung des N auszuüben vermag: es ist der H-gehalt des im Wasserstoffstrom reducirten Kupfers.

Als Kupfervorlage in der Verbrennungsröhre waren die jetzt wohl meist angewendeten Rollen aus Kupferdrahtnetz von der Röhrenweite entsprechender Dicke, 11—12 cm Länge und ca. 25 g Gewicht benutzt worden; nach jedesmaligem Gebrauche in H-Gas reducirt, kamen sie sofort oder nach kurzer Aufbewahrung im verschlossenen Glasrohr zur Verwendung und wurde die Rolle

nebst dem vorgelegten reinen CuO, wie üblich, vor Beginn der Verbrennung der Substanz, nachdem zuvor die Luft durch den $CO_2$-Strom aus dem Kipp'schen Apparat und hierauf durch Erhitzen eines Theils des Natriumbicarbonats verdrängt war, zum Glühen erhitzt.

Dass das durch wiederholte Oxydation und Reduction sehr porös gewordene Kupfer nicht unerhebliche Mengen H-gas zurückhält, darf wohl als längst feststehende Thatsache angesehen werden; ich selbst z. B. fand, zugleich mit den Herren Dr. Kreusler und Dittmar, schon vor Jahren Spiralen aus dünnem Kupferdraht, die wegen bequemer Verwendungsweise eine Zeit lang gebraucht wurden, zu genauen H-bestimmungen in Proteinkörpern oder andern N-haltigen organischen Substanzen schon nach mehrmaliger Benutzung ganz untauglich, da trotz anhaltenden, 5—12 stündigen Trocknens bei 110—120° um 0,3—0,9 Prc. zu hohe H-Gehalte sich ergaben. Rollen aus Kupfer-Drahtnetz gaben nach mehrmaligem Gebrauch nur dann gute Resultate, wenn sie nach längerem Liegen an der Luft 12—24 Stunden im Luftbad bis 130° erhitzt wurden; aber selbst darnach noch beobachtete man bisweilen in der Verbrennungsröhre des Glaser'schen Ofens eine merkliche Menge Wasser, wenn die Rollen kurz vor Beginn der Verbrennung der Substanz im Luftstrome zum Glühen erhitzt wurden. Bei Anwendung von Silber in Form des Tressensilbers statt des metallischen Kupfers, wie W. Stein vorgeschlagen hat, wird diese Unsicherheit zwar ganz vermieden und die Zersetzung auftretenden NO vollständig erreicht; da indessen eine ziemlich lange Schicht dieses Silbers und zugleich andauerndes starkes Erhitzen desselben bis zum Glühen erforderlich ist, so verblieb ich auch für C- und H-Bestimmungen bei der Verwendung der Rollen aus Kupferdrahtnetz.

Auch bei volumetrischen N-Bestimmungen muss dieser H-Gehalt des Kupfers zu einer wesentlichen Fehlerquelle werden, wenn das im H-Strome reducirte Kupfer vor der Verbrennung nicht genügend im Luft- oder besser $CO_2$-Strome ausgeglüht worden ist und kann der Fehler bei Rollen von ca. 25 g Gewicht bis zu mehreren ccm Gas ansteigen. Das bei dieser Analyse gewöhnlich angewandte Verfahren, Cu und CuO vor Beginn der Verbrennung und nach vollständiger Austreibung der Luft bei schwachem $CO_2$-Strome zum Glühen zu erhitzen, bietet daher nicht genügende

Sicherheit; das Cu muss vielmehr bei lebhafter Entwicklung reiner $CO_2$ anhaltend stark geglüht werden, um jede Spur H daraus zu entfernen.

Ich wandte bei den nachstehend mitgetheilten Analysen statt dieser Rollen aus Kupferdrahtnetz ein aus grobkörnigem CuO im H-Strome reducirtes Cu an, um vor der Beimischung von NO ganz gesichert zu sein, aber erst nach Ausführung mehrerer Analysen, deren Resultate zwar gut übereinstimmten, die ich aber für um verschiedene Zehntel-Procente zu hoch halten musste, fand ich, dass das Ausglühen des Cu beim Ueberleiten von aus kohlensaurem Mangan entwickelter $CO_2$ bis zum Verschwinden jeder Spur unabsorbirbaren Gases, mindestens $^1/_2$ Stunde hindurch fortgesetzt werden müsse, ja bei einigen Analysen, zu denen ich frisch reducirtes Cu benutzte, war ich erst nach 1 stündigem Glühen dahin gelangt, dass höchst geringe Mengen Gas nur unabsorbirt blieben und ich mit der Verbrennung beginnen konnte. Schliesslich erschien es mir als das Bequemste, das mit H behandelte Cu sofort im lebhaften $CO_2$-Strom auszuglühen und darnach in verstopfter Flasche für den Gebrauch vorräthig zu halten.

Unter Beachtung dieser Umstände gelangte ich bei der volumetrischen N-Bestimmung in Proteinsubstanzen für die Mehrzahl der Präparate zu anderen Resultaten, die zum Theil gar nicht oder nur wenig von den nach Will-Varrentrapp früher erhaltenen Zahlen abweichen.

Ich habe bis jetzt folgende Substanzen untersucht:

1) Conglutin aus gelben Lupinen, süssen und bittern Mandeln;

2) Legumin aus gelben, grünen und sogenannten grauen Felderbsen und Gartenerbsen;

3) Legumin aus Saubohnen, Pferdebohnen, Wicken, Linsen, weissen Gartenbohnen und Platterbsen;

4) Legumin aus Hafer;

5) Fibrin aus Mais.

Die Resultate einer ausführlichen Untersuchung der Proteinstoffe der Ricinussamen und der Ricin-Krystalloide werde ich besonders mittheilen.

Von einigen der in meinen frühern Abhandlungen und in meiner Schrift: die Eiweisskörper etc. erwähnten Conglutin- und Leguminpräparate, insbesondere der durch wiederholtes Auflösen in Kaliwasser und Fällen mit Säure gereinigten Produkte, habe

ich leider keinen Vorrath mehr, so dass die vergleichende Untersuchung nach Dumas und Will-Varrentrapp nicht mehr ausgeführt werden kann.

## Resultate der N-Bestimmungen nach Dumas.

Die abgekürzten Bezeichnungen bedeuten:

s = angewandte Substanz, bei 130° C. getrocknet; V = abgelesenes Volumen des N-Gases in ccm; t = Temperatur; B = Barometerstand in mm; v = corrigirtes Vol. des N-Gases; m = die aus v berechnete Menge N in g; p = Procente N in der angewandten Substanz.

Zur Berechnung des corrigirten Vol. N-Gas bemerke ich, dass nach Kalibrirung der Messröhre durch Hg für Volumina von mehr als 36 ccm eine Reduction von 1 zu 0,996 stattgefunden hat.

Zur Beurtheilung des angewandten Verfahrens diene zunächst die N-Bestimmung im

### Harnstoff.

s = 0,1935; V = 78,6; t = 19,8°; B = 761; v = 71,57; m = 0,08989; p = 46,45 Prc.

Stickstoff in 100 Th.

gef. 46,45, ber. 46,67 Prc.

### I. Conglutin.

1) Conglutin aus gelben Lupinen und zwar a) das Präparat, das ich früher zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser Substanz benutzt hatte, b) ein noch nicht völlig rein dargestelltes Präparat, dessen Analyse nach Will-Varrentrapp 17,8 Prc. N (für aschehaltige) Substanz ergeben hatte.

a) s = 0,2251; V = 36,2; t = 21,0°; B = 751; v = 32,4 ccm; m = 0,04069 g; p = 18,07 Prc.

b) s = 0,3051; V = 48,5; t = 19,8°; B = 750; v = 43,43 ccm; m = 0,05455; p = 17,88 Prc. (Asche darin 0,95 Prc.)

2) Conglutin aus süssen Mandeln.

s = 0,2719; V = 43,8; t = 19,5; B = 753; v = 39,43 ccm; m = 0,04952; p = 18,21 Prc.

3) Conglutin aus bittern Mandeln.

s = 0,2827; V = 45,2; t = 19,5; B = 761; v = 41,17; m = 0,05171; p = 18,29 Prc.

Hieran schliesse ich die Mittheilung der N-Bestimmung in zwei früher dargestellten und nach Will-Varrentrapp analysirten Präparaten aus Ricinussamen.

a) Rohproduct, nach Will-Varrentrapp 16,73 Prc. N enthaltend [1]).

s = 0,3643; V = 56,8; t = 20,0°; B = 750 mm; v = 50,81; m = 0,06382 g; p = 17,51 Prc.

b) Wieder aufgelöst und gefällt: 16,73 N nach Will-Varrentrapp.

s = 0,2566; V = 39,2; t = 14,9°; B = 762,5; v = 36,53 ccm; m = 0,04588 g; p = 17,88 Prc.

c) dasselbe wie b) nochmals mit Aether behandelt.

s = 0,2485; V = 39,1; t = 18,7; B = 748,5; v = 35,1 ccm; m = 0,044086 g; p = 17,72 Prc.

Es wurde somit erhalten für aschehaltige Substanz.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Conglutin | 1) a. | 18,07 Prc. N. | nach Dumas. | 18,12 Prc. N. | nach Will-Varrentrapp. |
| | b. | 17,88 „ „ | | 17,80 „ „ | |
| | 2) | 18,21 „ „ | | 17,89 „ „ | |
| | 3) | 18,29 „ „ | | 17,75 „ „ | |
| aus Ricinus | a. | 17,51 „ „ | | 16,73 „ „ | |
| | b. | 17,88 „ „ | | 16,73 „ „ | |
| | c. | 17,72 „ „ | | | |

für aschefreie Substanzen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Conglutin | 1) a. | 18,33 Prc. N. | 18,40 Prc. N. | |
| | b. | 18,05 „ „ | 17,98 „ „ | |
| | 2) | 18,70 „ „ | 18,37 „ „ | |
| | 3) | 18,52 „ „ | 17,97 „ „ | |
| aus Ricinus | a. | 18,00 „ „ | 16,93 „ „ | |
| | b. | 18,19 „ „ | | |
| | c. | 18,11 „ „ | | |

Nach den Bestimmungen von Settegast berechnete sich der N-Gehalt von 1 a zu 19,43 Prc., von 2 zu 19,13, von 3 zu 19,20.

## II. Legumin aus Erbsen.

1) Aus gelben Felderbsen, a) aus klar filtrirter wässriger Lösung gefällt; b) aus einer unter Zusatz von Kaliwasser bereiteten Lösung gefällt.

a) s = 0,2442; V = 36,4; t = 20,2°; B = 754; v = 32,70 ccm; m = 0,04107 g; p = 16,81 Prc.

b) s = 0,3067; V = 45,6; t = 20,2°; B = 755; v = 41,035 ccm; m = 0,05154 g; p = 16,80 Prc. (Asche darin 1,68 Prc.)

---

1) Siehe: Die Eiweisskörper der Getreidearten etc. p. 185.

2) Aus grünschaligen Felderbsen.

s = 0,2666; V = 39,00; t = 20,8; B = 754; v = 34,94 ccm.; m = 0,043885; p = 16,465 Prc.

s = 0,2764; V = 41,4; t = 20,2; B = 755; v = 37,25 ccm; m = 0,046786; p = 16,92 Prc.

3) Aus grauen Felderbsen.

s = 0,2538; V = 37,6; t = 20,5; B = 755,3; v = 33,80 ccm; m = 0,04245 g; p = 16,72 Prc.

4) Aus Gartenerbsen; nicht gereinigte Substanz; die frühere N-Bestimmung nach Will-Varrentrapp hatte ergeben 16,34 Prc. Stickstoff. Das gereinigte Präparat, dessen vollständige Analysen in meiner Schrift: pag. 163 und Journ. f. prakt. Chem. 103, p. 198 mitgetheilt sind, war früher schon vollständig verbraucht worden.

s = 0,2476; V = 36,1; t = 20,4; B = 752; v = 32,32; m = 0,040594 g; p = 16,395 Prc. (Asche darin 2,97 Prc.).

s = 0,2975; V = 43,85; t = 19,9; B = 750; v = 39,24 ccm; m = 0,04929; p = 16,56 Prc.

## III. Legumin aus andern Samen.

1) Vicia Faba, — Saubohnen; a) früher dargestellt und analysirt (s. a. a. O. p. 170 oder Journ. f. pr. Chem. Bd. 103, 202; b) in Poppelsdorf dargestellt und noch nicht analytisch näher untersucht.

b) s = 0,268; V = 40,5; t = 21,2; B = 752; v = 36,11 ccm; m = 0,04535 g; p = 16,92 Prc. (Asche darin 1,58 Prc.)

s = 0,3626; V = 53,45; t = 19,5°; B = 762,5; v = 48,75 ccm; m = 0,06123; p = 16,88 Prc.

a) s = 0,2593; V = 38,8; t = 21,0; B = 752; v = 34,64 ccm; m = 0,04351 g; p = 16,78 Prc.

2) Vicia Faba minor, Pferdebohnen.

s = 0,3034; V = 45,6; t = 20,9°; B = 752,5; v = 40,76 ccm; m = 0,051195; p = 16,87 Prc.

3) Vicia sativa — gewöhnliche Futter-Wicke.

s = 0,2421; V = 35,2; t = 20,1°; B = 753; v = 31,67 ccm; m = 0,03978; p = 16,47 Prc.

4) Linsen; Gemisch der Präparate verschiedener Darstellungen.

s = 0,2361; V = 34,25; t = 20,2; B = 755; v = 30,94 ccm; m = 0,03886; p = 16,46 Prc.

5) Weisse Gartenbohnen; aus wässriger Lösung gefällt.

s = 0,2731; V = 35,2; t = 20,0; B = 755; v = 31,83 ccm; m = 0,03998; p = 14,64 Prc.

6) Lathyrus sativus, Kichererbsen; der Gehalt an N war mittelst Natronkalkverbrennung von Dr. Pott gefunden worden 16,42.

s = 0,2494; V = 36,00; t = 20,2; B = 752; v = 32,39 ccm; m = 0,04068; p = 16,31 Prc.

s = 0,2396; V = 34,8; t = 19,7; B — 750; v = 31,30 ccm; m = 0,03931; p = 16,41 Prc.

## Uebersicht über die Analysen von Legumin.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) Gelbe Erbsen | a. | 16,81 Prc. N. | nach Dumas. | 16,05 Prc. N. | nach Will-Varrentrapp. |
| | b. | 16,80 „ „ | | nicht bestimmt | |
| 2) Grüne „ | | 16,92 „ „ | | 16,27 „ „ | |
| 3) Graue „ | | 16,72 „ „ | | 16,12 „ „ | |
| 4) Gartenerbsen | | 16,48 „ „ | | 16,34 „ „ | |
| | | (Mittel). | | | |
| 5) Vicia Faba | a. | 16,78 „ „ | | 16,65 „ „ | |
| | b. | 16,90 „ „ | | 16,91 „ „ | |
| | | (Mittel). | | | |
| 6) Vicia Faba minor | | 16,87 „ „ | | 16,43 „ „ | |
| 7) Vicia sativa | | 16,47 „ „ | | 16,40 „ „ | |
| 8) Linsen | | 16,46 „ „ | | 15,98 „ „ | |
| 9) Platterbsen | | 16,36 „ „ | | 16,42 „ „ | |
| | | (Mittel). | | | |
| 10) Weisse Bohnen | | 14,64 „ „ | | 13,90 „ „ | |

## Berechnet auf aschefreie Substanz.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) Gelbe Erbsen | a. | 17,23 Prc. N. | nach Dumas. | 16,50 Prc. N. | nach Will-Varrentrapp. |
| | b. | 17,09 „ „ | | — | |
| 2) Grüne „ | | 17,46 „ „ | | 16,87 „ „ | |
| 3) Graue „ | | 17,26 „ „ | | 16,64 „ „ | |
| 4) Gartenerbsen | | 16,98 „ „ | | 16,84 „ „ | |
| 5) Vicia Faba | a. | 17,19 „ „ | | 17,06 „ „ | |
| | b. | 17,17 „ „ | | — | |
| 6) Vicia Faba minor | | 17,20 „ „ | | 16,43 „ „ | |
| 7) Vicia sativa | | 16,89 „ „ | | 16,87 „ „ | |
| 8) Linsen | | 16,98 „ „ | | 16,49 „ „ | |
| 9) Platterbsen | | 16,88 „ „ | | 16,93 „ „ | |
| 10) Weisse Bohnen | | 15,18 „ „ | | 14,40 „ „ | |

## IV. Legumin aus Hafer.

s = 0,2426; V = 37,0; t = 20,2°; B = 752; v = 33,11 ccm; m = 0,041586; p = 17,14 Prc.; aschefrei = 17,45 Prc. N.

### V. Maisfibrin.

s = 0,2543; V = 36,5; t = 19,9; B = 756; v = 33,07; m = 0,041536 g; p = 16,33 Prc.

Das Maisfibrin ist aschefrei.

Durch die hier mitgetheilten Resultate sah ich mich veranlasst, auch die Substanz aus Bertholletia-Nüssen, deren Zusammensetzung ich (d. Archiv XVI, p. 301—305) ermittelte, nochmals auf ihren Gehalt an N zu untersuchen, wobei sich ergab

s = 0,2893; V = 45,5; t = 20,1; B = 756,5; v = 41,09; m = 0,05161; p = 17,84 Prc.; aschefrei = 18,21 Prc.

Bei den Bestimmungen von Settegast war erhalten worden 17,73 Prc., aschefrei 18,09 Prc., so dass die beiderseits gewonnenen Resultate als nahe übereinstimmend bezeichnet werden dürfen.

---

Diese Untersuchung der von mir dargestellten und beschriebenen Eiweisskörper von Pflanzensamen auf ihren N-Gehalt nach volumetrischer Methode muss jetzt für einige Zeit unterbrochen und kann später erst so weit es noch nöthig erscheint fortgesetzt werden; die bisher erlangten Resultate sind aber hinlänglich deutlich und bei der Genauigkeit des von mir eingehaltenen Verfahrens bei Ausführung der Dumas'schen Bestimmung vollkommen geeignet, ein zuverlässiges Urtheil über den Werth der beiden üblichen N-Bestimmungsmethoden zu gewinnen. Die folgende Tabelle giebt eine deutliche Uebersicht über die erhaltenen Resultate:

### I. Conglutin.

| | | Dumas. | Will-Varrentr. | Differenz gegen Dumas. |
|---|---|---|---|---|
| 1) Gelbe Lupinen | a. | 18,33 | 18,40 | — 0,07 |
| | b. | 18,05 | 17,98 | — 0,07 |
| 2) Süsse Mandeln | | 18,70 | 18,37 | — 0,33 |
| 3) Bitter „ | | 18,52 | 17,97 | — 0,55 |
| 4) Proteinsubst. aus Ricinus | a. | 18,00 | | — 1,07 |
| | b. | 18,19 | 16,93 | — 1,26 |
| | c. | 18,11 | | — 1,18 |
| 5) Proteinsubst. aus Bertholletia | | 18,21 | — | — |

## II. Legumin.

| | Dumas. | Will-Varrentr. | Differenz gegen Dumas. |
|---|---|---|---|
| 6) Gelbe Erbsen | a. 17,23 | 16,50 | — 0,73 |
| | b. 17,09 | — | — |
| 7) Grüne Erbsen | 17,46 | 16,87 | — 0,59 |
| 8) Graue „ | 17,26 | 16,64 | — 0,62 |
| 9) Gelbe Garten-Erbsen | 16,98 | 16,84 | — 0,15 |
| 10) Vicia Faba | a. 17,19 | 17,06 | — 0,13 |
| | b. 17,17 | — | — |
| 11) Vicia Faba minor. | 17,20 | 16,43 | — 0,77 |
| 12) „ sativa | 16,98 | 16,87 | — 0,02 |
| 13) Linsen | 16,98 | 16,49 | — 0,49 |
| 14) Lathyrus sativus | 16,88 | 16,93 | + 0,05 |
| 15) Hafer | 17,45 | 17,16 | — 0,29 |
| 16) Weisse Gartenbohnen | 15,18 | 14,40 | — 0,78 |

## III. Andre Proteinstoffe.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 17) Maisfibrin | 16,33 | 15,58 | — 0,75 |

---

Die Differenzen zwischen den Resultaten der Bestimmungen nach beiden Methoden zeigen:

1) dass in verschiedenen Fällen für dasselbe Präparat nahezu gleiche Mengen Stickstoff gefunden worden sind: für 1, a und b 12 und 14; für 9 und 10 a sind die Differenzen ebenfalls so gering, dass sie noch innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden sich bewegen;

2) dass in der Mehrzahl der Fälle die volumetrische Bestimmung beträchtlich höhere Zahlen lieferte, als die Natronkalkverbrennung, letztere also weniger an Stickstoff und zwar 0,29 Prc. bis 1,26 Prc. und mit Ausschluss der Ricinuspräparate 0,29—0,78 Prc., im Mittel 0,58 Prc.;

3) da alle Fehlerquellen bei der volumetrischen Bestimmung sorgfältigst vermieden worden sind und die Resultate das irgend erreichbare Maass von Genauigkeit beanspruchen dürfen, so kann der Einwand, dass der erhaltene Mehrbetrag auf irgend eine der vorhandenen Fehlerquellen zurückzuführen sei, nicht wohl erhoben werden, es drängt sich vielmehr die Meinung auf, dass die Verbrennung mit Natronkalk unzuverlässig sei, dass die damit erlangten Resultate schwankend seien, bald höher

bald niedriger ausfallen, und es weniger leicht sei, Fehlerquellen zu erkennen und zu vermeiden. Bei den sehr zahlreichen, von mir selbst ausgeführten N-Bestimmungen in Pflanzen-Proteinkörpern wurde ich sehr häufig durch erhebliche Abweichungen in den erhaltenen Procentzahlen aufgehalten und zu Wiederholungen von Analysen genöthigt, ohne dass es immer gelang, einige genau übereinstimmende Zahlen zu erhalten; trotz der grössten Aufmerksamkeit auf alle Umstände, die von Einfluss sein konnten, vermochte ich keine vollständige Uebereinstimmung herbeizuführen. Es sei mir gestattet, auf folgende Beispiele zu verweisen; es gaben:

Erbsenlegumin Prc. N (gewonnen, aus mit Spiritus ausgekochtem Erbsenschrot):
16,67 (titrirt), 16,58 (Platinbest.), 16,40 (titrirt).

do. aus grünen Erbsen:
16,27 (Platinbest.), 16,89 (titrirt), 16,36 (titrirt).

Legumin aus Pferdebohnen:
16,65 (titr.), 16,17 (Platinbest.), 16,91 (titr.), 16,43 (Platinbest.), 16,68 (titr.), 16,43 (Platinbest.)

Legumin aus grauen Erbsen:
16,12 (Platinbest.), 16,49 (titrirt).

Diesen könnte ich noch viele andere hinzufügen. Wurde hierdurch auch Misstrauen gegen die Zuverlässigkeit der Methode erregt, so suchte ich den Grund doch stets in irgend einer Fahrlässigkeit, wenn ich mir auch einer solchen nicht bewusst war.

4) Die mitgetheilten Thatsachen drängen daher zu dem Schluss, dass die volumetrische Bestimmung des N unter Beachtung der vorhandenen Fehlerquellen grössere Sicherheit in Bezug auf die Richtigkeit der Resultate darbietet und mittelst derselben leicht genaue und unter einander übereinstimmende Zahlen zu erreichen sind. Dabei finde ich die Methode unter Anwendung des Zulkowski'schen Apparats so bequem, dass sie bei Analysen stickstoffreicher Substanzen vorzuziehen ist und mit Rücksicht auf die Sicherheit und Zuverlässigkeit vorgezogen werden muss [1]).

---

1) Jede Analyse erfordert indess in der Art, wie ich sie ausführe, 5—6 Stunden Zeit, 1 Stunde zum Durchleiten von $CO_2$ aus dem Kipp'schen Apparat, $^1/_2$—$^3/_4$ St. zum Ausgleichen des Cu in dem aus kohlens. Mangan durch Erhitzen erzeugten $CO_2$-strome, 1 St., zur Verbrennung und ca. 3 St. bis zum Ablesen des erhaltenen Gasvolumens.

5) Da nun diese meine eigenen Untersuchungen die Unrichtigkeit der meisten in Bd. XVI mitgetheilten Bestimmungen dargethan haben, so sind auch die an diese Mittheilungen angeschlossenen Bemerkungen über Zusammensetzung des Conglutin und Legumin nicht mehr zutreffend; vielmehr ergiebt sich als procentische Zusammensetzung a. nach der volumetrischen N-Bestimmung, womit b. die Zusammensetzung nach den älteren in meiner Schrift und den Abhandlungen im Erdmann'schen Journal benutzten Bestimmungen mittelst Natronkalkverbrennung in Vergleich gestellt ist:

| | Conglutin aus Mandeln. | | Conglutin aus gelben Lupinen. | | Legumin aus Hülsenfrüchten. | | Legumin aus Hafer. | | Maisfibrin. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | a. | b. | a. | b. | a. | b. | a. | b. | a. | b. |
| C | 50,44 | 50,44 | 50,83 | wie | 51,48 | 51,48 | 51,63 | 51,63 | 54,69 | 54,69 |
| H | 6,85 | 6,85 | 6,92 | a. | 7,02 | 7.02 | 7,49 | 7,49 | 7,51 | 7,51 |
| N | 18,61 | 18,17 | 18,33 | 18,40 | 17,13 | 16,77 | 17,45 | 17,16 | 16,33 | 15,58 |
| S | 0,43 | 0,43 | 0,91 | | 0,40 | 0,40 | 0,79 | 0,79 | 0,69 | 0,69 |
| O | 23,67 | 24,11 | 23,04 | | 23,97 | 24,33 | 22,64 | 22,93 | 20,78 | 21,53 |

Ueber die

# Eiweisskörper verschiedener Oelsamen.

Von

**H. Ritthausen.**

---

**Bonn 1880.**

Separat-Abdruck aus Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie. Bd. XXI.

Verlag von Emil Strauss.

# Ueber die Eiweisskörper verschiedener Oelsamen.

Von

**H. Ritthausen.**

Nachdem ich bereits im Jahre 1864 für den einen Bestandtheil des Weizenklebers: Gliadin (Pflanzenleim)[1]) und 1868 für Conglutin[2]) (aus gelben Lupinen, süssen und bitteren Mandeln) gezeigt habe, dass diese Körper von wesentlich anderer Zusammensetzung sind, als Eiweiss und einen beträchtlich höheren Gehalt an N, — Gliadin 18,06% —, Conglutin ausserdem noch geringeren Gehalt an C: C = 50,83; N = 18,4% besitzen, ist erst in neuerer Zeit wieder von Sachsse[3]), Weyl[4]) und Ritthausen[5]) für den Proteinkörper aus Paranüssen (Bertholletia excelsa), von Barbieri[6]) für den der Kürbissamen und von Ritthausen für den der Samen von Ricinus communis[7]) dargethan worden, dass alle die genannten Eiweisskörper den N-Gehalt von 18% und darüber, einen Gehalt an C von nur 51—52% haben. Die Zusammensetzung wurde gefunden:

| | Gliadin. | Conglutin aus gelb. Lupinen, süssen, bittern Mandeln. | | | Substanz aus Paranüssen. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 52,60 | 50,83 | 50,24 | 50,63 | 51,42 | 52,29 | 52,43 |
| H | 7,00 | 6,92 | 6,81 | 6,88 | 7,31 | 7,24 | 7,12 |
| N | 18,06 | 18,40 | 18,70[8]) | 18,52[8]) | 18,21 | 18,09 | 18,10 |
| O | 21,49 | 23,24 | 23,80 | 23,57 | 21,69 | 21,96 | 21,88 |
| S | 0,85 | 0,91 | 0,45 | 0,40 | 1,37 | 1,32 | 0,55 |
| | | nach Ritthausen. | | | nach Sachsse. | Ritthausen. | Weyl. |

1) Journ. f. prakt. Chem. 85, 193—212; 86, p. 257—265; 88, 141—151.
2) Journ. f. prakt. Chem. 103, 65—86.
3) Sachsse: Die Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen p. 136.
4) Weyl: Zeitschrift für physiol. Chem. 1, 85—96.
5) Diese Zeitschr. 16, 301—305.
6) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 18, 102—116.
7) D. Zeitschr. 19, 15—53.
8) D. Zeitschr. 18, 236—247.

| | Subst. aus Kürbissamen. | | Ricinussamen. | |
|---|---|---|---|---|
| C | 51,31 | 51,36 | 51,66 | 51,31 |
| H | 7,49 | 7,58 | 6,97 | 6,90 |
| N | 18,15 | 17,86 | 18,15 | 18,43 |
| O | 22,50 | 22,66 | 22,29 | 22,39 |
| S | 0,55 | 0,54 | 0,93 | 0,97 |
| | Nach Barbieri. | | Nach Ritthausen. | |

Wird durch diese neueren Untersuchungen die Meinung, dass die N-reichen Proteinkörper in Pflanzensamen, zunächst namentlich in den Oelsamen sehr verbreitet seien, auch wesentlich unterstützt, so erscheinen doch, bevor man über Vorkommen und Verbreitung derselben eine bestimmte Ansicht aussprechen kann, weitere Untersuchungen solcher Samen auf die Natur und Zusammensetzung der darin enthaltenen Eiweisskörper erforderlich; mit Rücksicht insbesondere auf gewisse praktische Zwecke, unter anderm der Berechnung der Eiweissmenge aus dem gefundenen N-gehalt der Samen, ist es unerlässlich, hierüber mehr und mehr ins Klare zu kommen.

Im Folgenden theile ich nun die Resultate einiger solcher Untersuchungen, zu welchen ich die Pressrückstände der Erdnuss — Arachis hypogäa, der Sesamsamen — Sesamum indicum —, der Rapssamen — Brassica Napus —, der Cocosnüsse und die frischen Samen von Helianthus annuus (Sonnenblume) verwandte, mit; die bezeichneten Pressrückstände werden als Viehfutter allgemein angewandt und enthalten sie nach der Art ihrer Entstehung die Eiweisskörper von der Beschaffenheit und Zusammensetzung, wie die ursprünglichen Samen. Bei diesen Untersuchungen war ich bemüht, wiederum zu erweisen, dass die von mir in vielen Fällen benutzte Methode der Darstellung von Proteinsubstanzen aus Samen — Auflösen in Wasser unter Zusatz sehr geringer Mengen Kali und Fällung mit verdünnter Säure — Körper von derselben Zusammensetzung liefert als die von Th. Weyl und Hoppe-Seyler empfohlene — Extraction mit 10% NaCl-lösung und Fällung mit Wasser und $CO_2$.

Ebenso stellte ich für die Substanz der Erdnuss-Pressrückstände Versuche über die Löslichkeit in CaO- und BaO-Wasser, sowie die Zusammensetzung der gelösten Materien an, da ich bei Untersuchung des Conglutins der Ricinus- und einiger andern Samen gefunden hatte, dass sich bedeutende Mengen Proteinsubstanz in

diesen Reagentien lösen und schon in den 1864 publicirten Mittheilungen über Gliadin (Pflanzenleim) des Weizenklebers dessen grosse Löslichkeit in Kalk- und Barytwasser von mir hervorgehoben worden ist[1]).

## I. Erdnuss, Samen von Arachis hypogaea.

Das Rohmaterial bestand aus Pressrückständen geschälter Samen und bildete weisse, dichte feste Stücke; die N-bestimmung (volumetrisch) ergab den Gehalt an N von 7,82% oder 43,01% Proteinsubstanz. In durch Stossen im Mörser erhaltenem Pulver liessen sich unter dem Mikroskop grosse Mengen kleiner runder oder länglich runder durchsichtiger Körner erkennen, — neben zahlreichen Stärkekörnchen, Krystalloide wurden nicht beobachtet. Dasselbe ergab die mikroskopische Untersuchung eines mittelst Aether abgeschlemmten feinen Mehls, das Klebermehl genannt sein mag, ohne damit ausdrücken zu wollen, dass es nur aus Proteinkörnern bestehe.

Zur Darstellung der Proteinverbindung wurde das feingepulverte Rohmaterial in allen Fällen vorher mit Aether entfettet. Die im Aether suspendirten feinen weissen Körner und Fasern wurden mit diesem abgegossen, durch Decantiren, Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen über $SO_4H_2$ als feines weisses Mehl, Klebermehl, gewonnen. Dies Klebermehl enthielt lufttrocken 10,18% N (volumetr. bestimmt), trocken (bei 120°) 11,3% N.

Zumeist diente die mit Aether an Fett erschöpfte Masse, von welcher eine geringe Menge Klebermehl abgeschlemmt war, zur Gewinnung der dargestellten Präparate.

### 1. Extraction mit Wasser unter Zusatz geringer Mengen Kalihydratlösung.

Auf 100gr lufttr. Substanz $2^1/_2$ Lit. Wasser von 4—5° R. und 4gr KHO in Lösung. Die Eiweisskörper lösen sich in kürzester Zeit in grosser Menge auf. Zur Gewinnung einer völlig klaren Lösung wird die nach etwa 2stündiger Einwirkung erhaltene Masse nach gutem Durchrühren auf eine Anzahl Faltenfilter vertheilt, bei niederer Temperatur filtrirt und der Rückstand unter Aufrühren

1) Journ. f. prakt. Chem. 88, 141—151.

mit Wasser gewaschen; oder sie wird durch Decantiren in niedriger Temperatur geklärt, bis eine sehr wenig trübe Lösung entstanden ist und diese dann abgehoben. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung wird unter Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure bis zur sauren Reaction gefällt, der feinflockige Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hat und die Mutterlauge abgehoben ist, filtrirt, gewaschen zuerst mit Wasser, dann Spiritus und hiernach vom Filter genommen in Flaschen mit Aether, zuletzt absolutem Alkohol, und hiernach über $SO_4H_2$ getrocknet.

Die trockene Substanz bildet eine weisse, klumpige, bei gelindem Druck zu mehligem Pulver zerreibliche Masse; frisch gefällt und wasserhaltig besteht sie aus feinen, durchsichtigen, zu Flocken aneinanderhaftenden, runden Körnchen; sie ist in diesem Zustande, wie auch trocken leicht und klar löslich in Wasser, dem einige Tropfen Kalilösung zugesetzt sind.

100 gr gaben 43,0 gr oder % lufttr. Substanz.

Von 10,568 gr lufttr. Klebermehl, in derselben Weise behandelt, wurden 5,5 gr lufttr. Substanz = 52,0%, oder bei deren Trockenverlust von 8,81%, (bei 125°) = 47,4% trockne Proteinsubstanz gewonnen. Aus dem N-gehalt des lufttr. Klebermehls, 10,18% berechnet sich der Gehalt an Eiweisskörpern zu 55,99% (10,18 . 5,5); hiervon wurden nach dem obigen Verfahren 47,4% oder auf diese allein bezogen (= 100) 84,7% gefällt.

Resultate der Analyse.

a) Substanz aus Klebermehl. (bei 125° getr.)

0,2344 gr gaben $CO_2$ = 0,4357; $H_2O$ = 0,1467.
0,2611 „ „ 38,94 ccm N bei 12° C. und 765,5 mm Bar.
0,6253 „ „ 0,0107 Asche.

b) Substanz aus dem Abschlemm-Rückstande.

0,2923 gr gaben $CO_2$ = 0,5428; $H_2O$ = 0,1749.
0,2373 „ „ 36,0 ccm N bei 11,7° C. und 763 mm. Bar.
0,6236 „ „ 0,0106 Asche.
1,0724 „ „ 0,0439 $BaSO_4$.

| | Hieraus berechnen sich: | | aschefrei: | |
|---|---|---|---|---|
| | a. | b. | a. | b. |
| C | 50,69 | 50,65 | 51,58 | 51,52 |
| H | 6,95 | 6,60 | 7,07 | 6,71 |
| N | 17,82 | 18,17 | 18,13 | 18,48 |
| S | nicht best. | 0,55 | nicht best. | 0,55 |
| O | — | — | — | 22,74 |
| Asche | 1,71 | 1,70. | | |

## 2. Extraction mit Wasser unter Zusatz von Kalk- und Barytwasser.

Setzt man zu dem mit viel Wasser angerührten Pulver des Erdnusskuchen oder der fettfreien Masse Kalk- oder Barytwasser, so tritt dieselbe Wirkung, wie bei Zusatz von Kalilösung ein; es werden augenblicklich grosse Mengen Proteinsubstanz gelöst, welche sich bei Neutralisation der Lösung mit Essigsäure flockig abscheiden. Die Lösungen sind in Folge der Bildung fein zertheilter Phosphate von Ca und Ba milchig trübe und auch durch Filtriren schwer völlig klar zu erhalten. Gewinnung und Behandlung der Niederschläge ist im Wesentlichen dieselbe wie bei Extraction mit Kalihaltigem Wasser und besitzen sie auch genau dieselben Eigenschaften, wie die nach diesem Verfahren dargestellten Präparate.

Von Pulver der rohen Erdnusskuchen wurde aus, durch Decantiren erhaltener, noch ziemlich trüber Lösung gefällt:

| CaO-Wasser. | BaO-Wasser. |
|---|---|
| 40,8%. | 35,99%. |

lufttrockne Proteinsubstanz; die Präparate geben getr. bei 125°.

| | |
|---|---|
| 2,56%. | 3,36% Asche mit |
| 0,94 $P_2O_5$. | 1,42 „ $P_2O_5$. |

waren also, wie zu erwarten reich an Asche, an Phosphaten.

Die Lösungen von dem auch zur Behandlung mit kalihaltigem Wasser verwendete Abschlemm-Rückstand wurden filtrirt, waren jedoch nicht völlig klar.

39,2gr lufttr. gaben mit 80ccm Barytwasser zu 2 Lit. verdünnt 15,15 gr lufttr., = 13,35 gr bei 125° C. getrockneten Niederschlag = 38,6% und 34,0%.

40gr gaben mit 950ccm zu 2 Lit. verdünntem Kalkwasser 18,65gr lufttr. = 15,28gr bei 125° getr. Niederschlag oder 46,6% und 38,2%.

Die Menge der gelösten und fällbaren Proteinsubstanz ist, wie die angeführten Zahlen zeigen, nicht viel geringer, als bei Auflösung mittelst Kaliwasser. Aber auch die Zusammensetzung der Fällung ist dieselbe.

Resultate der Analyse der bei 125°C. getr. Substanzen.

a) Kalkwasser.

0,3514 gr gaben $CO_2$ 0,6533; $H_2O$ — 0,2087.
0,2469 „ „ „ 0,4593; „ — 0,1562.
0,3036 „ „ 46,66 ccm N bei 13,2° C. und 756mm Bar.
0,2425 „ „ 39,00 „ N bei 16,2° C. und 740,5 mm Bar.

0,3514 gr gaben Asche 0,0036.
0,950 „ „ 0,039 $BaSO_4$.

b) Barytwasser.

0,2732 gr gaben $CO_2$ — 0,5045; $H_2O$ — 0,1633.
0,2495 „ „ 37,55 ccm N bei 13,2° C. und 755 mm Bar.
0,2772 „ „ 43,13 „ „ „ 15,8° C. und 743 „ „ .
0,2732 „ „ 0,006 gr Asche.

Es ist die Zusammensetzung Aschefrei.

| | a. | | b. | | a. | | b. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C = | 50,73 | 50,73 | 50,36 | | 51,25 | 51,25 | 51,49 | |
| H = | 6,60 | 6,91 | 6,64 | | 6,67 | 6,99 | 6,79 | |
| N = | 18,05 | 18,23 | 17,58 | 17,73 | 18,24 | 18,41 | 17,97 | 18,09 |
| S = | 0,56 | — | — | — | 0,56 | — | | |
| Asche | 1,024 | — | 2,195 | | O = 23,28 | — | | |

Bei Vergleich mit den Annalysen von Präparat 1 ergiebt sich genügende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, woraus folgt, dass Kalk- und Barytwasser quantitativ und qualitativ dieselben Resultate geben, wie die Behandlung mit Kaliwasser. Unverdünntes in gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Barytwasser wirkt jedoch schon in der Kälte zersetzend auf die Eiweisssubstanzen, da sich nach kurzer Zeit schon reichlich Ammoniak entwickelt.

Kaum ist zu bezweifeln, dass in allen den Fällen, in denen Kaliwasser zur Auflösung u. s. w. der Eiweisskörper anwendbar ist, ebenso Kalk- oder Barytwasser angewandt werden kann.

### 3. Extraction mit NaCl-Lösung.

Die Kochsalzlösung kann mit gleichem Erfolge, wie ich bereits bei Untersuchung der Eiweisskörper der Ricinussamen dargethan habe, durch Lösungen von $NH_4Cl$, $KCl$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, ersetzt werden.

Zehnprocentige Kochsalzlösung löst bei Zimmertemperatur grosse Mengen Eiweisssubstanz der feingepulverten Pressrückstände und der entfetteten, mit Aether und Alkohol behandelten als Klebermehl und Abschlemmrückstand bezeichneten Materien auf. Die Mischungen des Pulvers der Rohsubstanz und des Abschlemmrückstandes mit der Salzlösung sind jedoch in Folge der Aufquellung der unlösslichen Materien so schleimig, dass die Filtration sehr langsam nur vor sich geht, so dass es schwierig ist, grössere Mengen klarer Flüssigkeit zu erlangen und musste ich deshalb auf quantitative Bestimmung der Ausbeute ganz verzichten. Nur bei

Klebermehl gelang es, eine brauchbare Bestimmung der in Kochsalz löslichen und durch $CO_2$ und $H_2O$ fällbaren Proteinsubstanz auszuführen.

Es wurde erhalten von 10,116 gr lufttr. Klebermehl 2,752 gr aus der Salzlösung durch Wasser und $CO_2$ fällbare Proteinsubstanz; 0,762 gr gab die in NaCl-lösung unlösliche Masse mit Kaliwasser und Fällung mit Säure; die NaCl-mutterlauge gab mit Cu-salz allein 2,336 gr Niederschlag von CuO-haltigen Eiweisskörpern; somit wurden erhalten:

lufttrocken: { 27,2 % durch Wasser und $CO_2$ fällbar
23,0 „ CnO-haltige Eiweisskörper
7,5 „ unlöslich in Kochsalzflüssigkeit.

Die Zahlen geben ein ungefähres Bild von den Löslichkeitsverhältnissen der Eiweisskörper in NaCl-lösung, zeigen aber auch, wie die unter 1 und 2 angegebenen, dass neben der grossen Menge dieser Körper noch andere N-haltige Stoffe vorhanden sein müssen[1]).

Die Extraction mittelst dieser Lösung geschah bei Zimmertemperatur, 15—16° C. und wird hierbei eine grössere Menge Substanz gelöst, als bei 0°; erwärmt man auf 30—40° C., so scheidet das Filtrat, auf gewöhnliche Temperatur erkaltend und ohne Zusatz von Wasser reichliche Mengen gelöster Substanz ab. Die Lösung bei 15° C. trübt sich bei Erkaltung auf wesentlich niedrigere Temperaturen; ist sie sehr concentrirt, mit wenig Chloridlösung bereitet, so ballt sich die bei Zusatz von Wasser und Einleiten von $CO_2$ gefällte Substanz zu einem zähen, beim Zerdrücken etwas seidenartig glänzenden Klumpen zusammen, während sie aus weniger concentrirter Lösung sich als feinkörnige Masse ausscheidet.

Als bei einem der Versuche mit grösserer Menge Material die Filtration gar zu langsam verlief, wurde, nachdem ein Theil der Lösung abgelaufen war, der Rest sammt den Filtern im feinen Leinentuch vorsichtig ausgepresst und dies nach dem Vermischen des Rückstandes mit Kochsalzflüssigkeit wiederholt. Da die entstandene trübe Flüssigkeit gar nicht filtrirte, setzte ich etwas Kali-

1) Der Gesammtstickstoff des Klebermehls 10,18 % ergiebt auf Eiweisskörper berechnet 55,99 %; diese Menge kann jedoch in keiner Weise, nach keinem Verfahren gewonnen werden, vielmehr verbleibt in allen Fällen ein Deficit an Eiweisssubstanz, so dass das Vorhandensein anderweiter N-Verbindungen kaum zweifelhaft erscheint.

lösung hinzu, decantirte in der Kälte und fällte die abgehobene klare Lösung mit wenig Säure. Die Analyse dieses Niederschlags (B) wird weiterhin angegeben.

Die durch Wasser und $CO_2$ aus den Lösungen von den verschiedenen Rohproducten und Klebermehl gefällten Körper durften für völlig identisch angesehen werden; sie wurden deshalb mit einander vermischt analysirt (A).

Resultate der Analysen.

A.

0,3702 gr gaben $CO_2$ — 0,6880; $H_2O$ — 0,2183.
0,2558 „ „ 38,14 ccm N bei 12° C. und 763 mm Bar.
0,7059 „ „ 0,0099 Asche.
0,7046 „ „ 0,030 $BaSO_4$.

B.

0,2451 gr gaben $CO_2$ — 0,4533; $H_2O$ — 0,1476.
0,2786 „ „ 43,02 ccm N bei 11,7° C. und 763,5 Bar.
0,6801 „ „ 0,0097 Asche.

| Procent. Zusammensetzung. | | | Aschefrei. | |
|---|---|---|---|---|
| | A. | B. | A. | B. |
| C | 50,686 | 50,44 | 51,40 | 51,16 |
| H | 6,55 | 6,73 | 6,64 | 6,82 |
| N | 17,822 | 18,42 | 18,10 | 18,68 |
| S | 0,58 | — | 0,58 | 23,34 |
| Asche | 1,401 | 1,426 | O — 23,28 | |

Endlich analysirte ich noch die im völlig erschöpften Extractionsrückstande der NaCl-lösung durch Kaliwasser lösliche Proteinsubstanz und fand die Zusammensetzung,

| | | aschefrei. |
|---|---|---|
| C | = 49,66 | 50,21 |
| H | = 6,54 | 6,61 |
| N | = 16,78 | 16,98 |
| S | = 0,57 | 0,57 |
| Asche | = 1,104 | 25,63 |

Bei Vergleich der Zusammensetzung dieser nach verschiedenen Gewinnungsmethoden dargestellten Substanzen:

| | mit KHO-wasser. | | CaO- | BaO-wasser. | NaCl-lösung. | | aus dem Extr.-Rückst. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | a. | b. | | | A. | B. | |
| C | 51,58 | 51,52 | 51,25 | 51,49 | 51,40 | 51,16 | 50,21 |
| H | 7,07 | 6,71 | 6,84 | 6,79 | 6,64 | 6,82 | 6,61 |
| N | 18,13 | 18,48 | 18,33 | 18,03 | 18,10 | 18,68 | 16,98 |
| S | 0,55 | 0,55 | 0,56 | 0,56 | 0,58 | 0,58 | 0,57 |
| O | 22,70 | 22,74 | 23,02 | 23,13 | 23,28 | 22,76 | 25,63 |

ergibt sich, dass dieselben in der Zusammensetzung sehr wenig nur verschieden sind, nach allen Methoden gleiche Producte erhalten werden.

Man kann jedoch darin, dass einige der erhaltenen Präparate (mit Kaliwasser b., mit Kalkwasser und mit NaCl-lös. B) nicht unerheblich mehr N enthalten als die übrigen, von dem Bestandtheil des NaCl-Extractionsrückstandes abgesehen, auch eine Andeutung finden wollen, dass mehrere im N-gehalt verschiedene Eiweisskörper im Rohmaterial vorkommen, oder andere, N-reiche Substanzen, welche unter Umständen zugleich mit jenen gefällt werden.

## II. Samen von Helianthus annuus (Sonnenblume).

Es ist bekannt, dass diese Samen, von der Hülse befreit, sehr reich sind an Eiweisskörpern.

Ich verwandte in Königsberg erbaute Samen; sie wurden enthülst, dann zerrieben und das Oel mit Aether vollständig extrahirt. 100 Th. hülsenfreie Samen gaben:

48,00 % Oel.
47,98 „ im Aether unlöslichen Rückstand.
4,02 „ Wasser.

0,4093 gr in Aether unlöslichen Rückstandes gaben bei der volumetrischen N-bestimmung 34,7 cm N bei 12,6° C. und 744 mm Bar.; dies entspricht 0,04019 gr N oder 9,82 % Eiweisskörper für lufttrockene Substanz.

Bei der Behandlung mit Aether wurde durch Umschütteln eine grossse Menge feinkörniger Substanz aufgeschwemmt und mit der Aetherlösung abgegossen, in welcher sie sich absetzte. Diese Masse sei wieder Klebermehl genannt, obwohl sie im Wesentlichen nichts anderes ist, als die feinsten zerriebenen in Aether unlöslichen Theilchen des Samens. 0,3423 gr dieser Masse gaben (lufttr.) 31,0 cm N bei 15,9° C. und 757 mm Bar., also 0,035977 N oder 10,507 % oder 57,79 % Eiweisskörper; dies ist wenig mehr, als in der Gesammtmasse der unlöslichen Substanz gefunden wurde.

Bei Betrachtung unter dem Mikroskop sind in Samenschnitten sowohl, wie im mit Wasser durchtränkten Klebermehl grosse Mengen eiförmiger oder spitzeiförmiger, oder runder durchsichtiger Zellen und Körner zu erkennen und zeigen diese Zellen vielfach Anhäu-

fungen von körnigen Gebilden oder enthalten scheinbar monokline, dünne, ein wenig röthlich gefärbte Krystalle, deren Natur ich nicht weiter festzustellen versucht habe. Stärkekörner fanden sich in nur geringer Menge.

Zur Darstellung von Proteinsubstanzen verwandte ich immer nur das Klebermehl.

### 1) Extraction mit Wasser unter Zusatz von wenig Kalilösung.

Beim Vermischen mit kalihaltigem Wasser entstand eine sehr trübe, gelbliche Lösung, die sich allmälig schmutzig grünlich färbte und auch bei 18stündigem Stehen in niederer Temperatur noch sehr trübe blieb; da bei den Versuchen zur Filtration ebenso nur trübe Filtrate erlangt werden konnten und dieselbe bald ganz aufhörte wurden alle Präparate nur aus decantirter Lösung dargestellt. Die Lösungen zeigten etwas schleimige Consistenz. Die Niederschläge besassen auch nach dem Trocknen schmutzig grünliche Färbung.

10 gr lufttr. Klebermehl gaben mit 900 cm Wasser und 0,942 $K_2O$ in Lösung 4,471 gr lufttrockenen Niederschlag = 44,71 %. Es blieben unlöslicher Rückstand 0,857 gr = 8,57 %; aus dem Filtrat vom Niederschlag fällte 50 cm Kupfervitriollösung (mit 1,0 gr CuO) 3,128 gr oder 31,28 % CuO-haltige Proteinsubstanz. Die Fällungsmutterlaugen blieben stets, ob mit Schwefelsäure, Essigsäure oder Kohlensäure gefällt worden war, milchig getrübt.

Resultate der Analyse (Subst. bei 125° getr.).

0,2931 gr gaben $CO_2$ — 0,5512 und 0,1749 $H_2O$ und 0,0011 gr C in der Asche.
0,2412 „ „ 36,8 ccm N bei 12,7° C. und 750 mm Bar.
0,5457 „ „ 0,0027 Asche; 0,5167 gaben 0,0026 Asche.
0,8291 „ „ 0,043 $BaSO_4$.

| Dies ist procentisch, | | aschefrei. |
|---|---|---|
| C | — 51,63 | 51,88 |
| H | — 6,63 | 6,66 |
| N | — 17,90 | 17,99 |
| S | — 0,71 | 0,71 |
| Asche | — 0,495; 0,503. | O — 22,76 |

### 2. Extraction mit NaCllösung.

Die Lösung, welche bei Einwirkung dieser Flüssigkeit entsteht, ist gelblich und schleimig, fadenziehend beim Filtriren; die Filtration geht nur langsam von Statten.

Auf 15 gr Klebermehl mussten, um eine filtrirbare Lösung zu

erhalten, 162 cm Kochsalzlösung verwandt werden, und zum Auswaschen des Filterrückstandes 46 cm, im Ganzen 208 cm, wovon mittelst einer Saugvorrichtung 188 cm Lösung abgesogen wurden. Dieselbe gab mit der fünffachen Menge Wasser unter Einleiten von $CO_2$— 3,802 gr Niederschlag = 25,3 % der angewandten Substanz. Aus dem unlöslichen Rückstande wurde mittelst Kaliwasser gelöst etc. und erhalten 2,328 gr = 15,5 % und durch Cu-lösung aus der NaCl-mutterlauge gefällt 3,3 gr lufttrockene organische N-reiche Substanz = 22 %.

Der Niederschlag durch $H_2O$ ist eine weisse feinkörnige Substanz im frischen, wie im trockenen Zustande.

Resultate der Analyse.

0,2189 gaben $CO_2$ — 0,4101; $H_2O$ — 0,1318
0,2465 „ 38,10 ccm N bei 12,3° C. und 750 mm Bar.
0,7776 „ 0,0063 Asche
0,8729 „ 0,039 $BaSO_4$.

| Dies ist procentisch, | | aschefrei. |
|---|---|---|
| C | 51,094 | 51,51 |
| H | 6,700 | 6,76 |
| N | 18,068 | 18,21 |
| S | 0,602 | 0,61 |
| Asche | 0,810 | O — 22,91. |

Da der aus alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällte Niederschlag sich in NaCl-flüssigkeit zu einem beträchtlichen Theil löste, wurde ein aus solchem dargestelltes Präparat analysirt. Bei der Darstellung ergab sich, dass der von NaCl-flüssigkeit nicht gelöste Theil sehr löslich in Wasser war und das davon ablaufende Waschwasser in NaCl-wasser tropfend starke Trübung und Niederschlag erzeugte. Von dem Niederschlage aus einer unbestimmten Menge Substanz wurden durch NaCl-wasser gelöst und in bekannter Weise gefällt 0,788 gr, ungelöst blieben 0,9 gr.

Analyse.

0,211 gr gaben $CO_2$ — 0,3908; $H_2O$ — 0,1278
0,2956 „ „ 44,47 cc N bei 11,5° C. und 757,0 mm Bar.
0,5928 „ „ 0,0079 Asche.

Die Zusammensetzung ist:

| | | aschefrei. |
|---|---|---|
| C = | 50,501 | 51,18 |
| H = | 6,73 | 6,82 |
| N = | 17,82 | 18,06 |
| Asche | 1,33 | 23,94 (O + S). |

Ein Blick auf die Zusammensetzung der dargestellten verschiedenen Präparate:

| 1. mit Kaliwasser. | 2. Kochsalzlösung. | 3. mit Kaliwasser und Kochsalzlösung. |
|---|---|---|
| C = 51,88 | 51,51 | 51,18 |
| H = 6,66 | 6,70 | 6,82 |
| N = 17,99 | 18,21 | 18,06 |
| S = 0,71 | 0,61 | 23,94. |
| O = 22,76 | 22,97 | |

zeigt, dass diese nahezu gleich zusammengesetzt, 1 und 3 jedoch, wie nach den Beobachtungen bei der Darstellung zu erwarten war, nicht ganz so rein sind als 2, und die Substanz der anderer Oelsamen vollkommen gleicht. Die Extraction mittelst NaCl-lösung führte in diesem Falle am schnellsten zur Gewinnung reiner Substanz.

## III. Sesam, Pressrückstände von Sesamum indicum.

Dieselben sind sehr reich an Eiweisskörpern und N; vorhandene Analysen geben den Gehalt an N bis zu 6,72, an Eiweisskörpern zu 42 % (nach der üblichen Berechnung) an.

Bei mikroskopischer Untersuchung des mit Wasser befeuchteten, durch gelinden Druck zertheilteu Pulvers wurden grosse Mengen Proteinkörner, meist rund und durchsichtig gefunden; nach längerer Einwirkung des Wassers sah ich auch viele Krystalloide.

Da die Rohmasse reich war an Schalen und Hülsen, durch Behandlung mit Aether Klebermehl sich in geringer Menge nur abschlemmen liess, war die Darstellung von Eiweisskörpern sehr erschwert.

### 1. Extraction mit Wasser unter Zusatz von Kalilösung.

50 gr möglichst fein gepulverte Substanz wurden mit viel Wasser angerührt, dann 8 cm 10 proc. Kalilauge zugesetzt, wonach die Mischung nur noch schwach sauer reagirte; die nach $^1/_2$ stündiger Einwirkung entstandene Lösung wurde abgehoben, der Rückstand 2 mal mit viel Wasser durch Decantiren gewaschen und die gesammte Flüssigkeitsmasse weggegossen, der Rückstand hingegen mit 2 Lit. Wasser und 20 cm 10 proc. Kalilauge in der Kälte digerirt, die Masse

nach halbstündiger Einwirkung mittelst eines feinen Haarsiebes filtrirt und die nach genügender Auswaschung der zurückgebliebenen ungelösten Materien, erhaltene Lösung in der Kälte 18 Stunden decantirt, die geklärte Flüssigkeit vom Bodensatz abgehoben, der Bodensatz filtrirt und gewaschen.

Aus dieser Lösung erhielt ich in bekannter Weise 10,40 gr lufttrocknen pulverigen Niederschlag; ich löste denselben nochmals in Kaliwasser auf und filtrirte die bräunliche Lösung völlig klar; wiedergefällt wog der lufttrockne Niederschlag, in Folge eines geringen Gehaltes an trübender Substanz aus den Schalen und Hülsen wenig gelbbraun gefärbt, nahezu 10 gr = 20 % des Rohmaterials.

Resultate der Analyse.

0,2695 gaben $CO_2$ — 0,504; $H_2O$ — 0,162
0,3360 „ 50,30 ccm N bei 15,6° C. und 760,5 mm Bar.
0,6534 „ 0,0136 Asche
0,7825 „ 0,0685 Ba $SO_4$.

Procent. Zusammensetzung:

| | | aschefrei. |
|---|---|---|
| C | = 51,005 | 52,08 |
| H | = 6,68 | 6,81 |
| N | = 17,49 | 17,86 |
| S | = 1,17 | 1,19 |
| Asche | 2,08. | O — 22,06. |

## 2. Extraction mit NaCl-lösung.

### a) Behandlung bei 15° C. (Zimmertemperatur).

Nur bei Anwendung grösserer Quantitäten Kochsalzlösung konnte eine hinreichende Menge Flüssigkeit erhalten werden. Die Fällung durch Wasser und $CO_2$ war gering. 50 gr gaben mit 500 cm Kochsalzwasser 0,884 gr lufttrocknen Niederschlag = 1,768 %; 25 gr mit 300 cm (einschliesslich der zum Auswaschen des Unlöslichen verwandten Menge) 0,620 gr = 2,48 %. 50 gr bei einem 3. Versuch 1,672 gr = 3,344 %. Die trockene Substanz ist feinkörnig und farblos, also von der Beschaffenheit, wie die aus andern Samen in gleicher Weise dargestellten Körper.

Resultate der Analyse.

0,2675 gaben $CO_2$ — 0,4906; $H_2O$ — 0,1682
0,2886 „ 43,85 ccm N bei 12,4° C. und 764 mm Bar.
0,5045 „ 0,0113 Asche
0,7304 „ 0,0748 Ba $SO_4$.

| Proc. Zusammensetzung: | aschefrei. |
|---|---|
| C = 50,02 | 51,19 |
| H = 6,99 | 7,15 |
| N = 17,97 | 18,38 |
| S = 1,37 | 1,40 |
| Asche 2,23 | O — 21,88. |

b) Behandlung mit erwärmter Kochsalzlösung.

Die Mischung wurde eine Stunde lang bis zu höchstens 40° C. erwärmt, dann filtrirt und mit erwärmtem Salzwasser ausgewaschen. Das Filtrat trübte sich erkaltend sehr bedeutend und schied eine erhebliche Menge Substanz ab, nach der gewöhnlichen Reinigung und nach dem Trocknen eine etwas voluminöse pulverige Masse bildend.

Die C-bestimmung nach der stets angewandten Methode (Verbrennung im Platinschlittchen mit Kalkphosphat gemischt und nach eingetretener Verkohlung im O-strome) misslang in 4 Versuchen insofern, als stets ein geringer Rest von C verblieb, trotz starker und lang anhaltender Erhitzung im O-strome; ich musste, da die dargestellte Substanz verbraucht war und Verbrennungen mit chroms. Blei nicht mehr ausgeführt werden konnten, deshalb die Menge unverbrannter Kohle aus dem Gewichtsüberschuss des die Mischung von Kalkphosphat und Substanz enthaltenden Platinschlittchens unter Abzug der in der angewandten Substanzmenge enthaltenen und berechneten Asche berechnen. Bei vollständiger Verbrennung gibt dieser Gewichtsüberschuss in allen Fällen genau die Quantität der Asche an; es ist dies Verfahren darum hinreichend genau, um es benutzen zu dürfen.

Resultate der Analyse.

0,2992 gaben $CO_2$ — 0,5348, C = 0,0057; $H_2O$ = 0,1772
0,2440 „ $CO_2$ — 0,4345, C = 0,0044; $H_2O$ = 0,1431
0,3286 „ 49,30 ccm N bei 12,5° C. und 765 mm Bar.
0,8152 „ 0,140 $BaSO_4$ (nach Aufschliessen des ersten Niederschlags 0,1468 gr mit $NaCO_3$ erhalten.)
0,7744 „ 0,0082 Asche.

| Die proc. Zusammensetzung ist: | | Aschefrei, | | Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| C = 50,36 | 50,65 | 50,90 | 51,20 | 51,05 |
| H = 6,52 | 6,58 | 6,59 | 6,65 | 6,62 |
| N = 17,81 | | 18,00 | — | 18,00 |
| S = 2,34 | | 2,36 | | 2,36 |
| Asche 1,058 | | O — 22,15 | | 21,97 |

Von dieser Substanz erhielt ich aus 20 gr Sesamkuchenpulver nach 1stündiger Digestion bei 35° C. und Auswaschen mit gleich warmem Salzwasser, insgesammt 300 ccm, 2,002 gr lufttr. Substanz = 10,1 %, wogegen Salzwasser von Zimmerwärme nur 1,8 — 3,9 % gegeben hatte.

### c) Rückstände bei diesen Extractionen.

Dieselben lieferten mit Kaliwasser etc. behandelt beträchtliche Mengen Niederschläge an Eiweisskörpern.

Die Rückstände von 50 gr, nach a, gaben 12,44 gr; von 25 gr 6,39 gr = 24,88 und 25,56 % der angewandten Menge Substanz; 20 gr, nach b behandelt, gaben nur 3,38 gr = 16,90 %. Die Menge der gewonnenen Eiweisskörper betrug demnach:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aus Kochsalzlösung gefällt | 1,768 | 2,48 | 10,10 % |
| Aus Kochsalzlösung Extract-Rückst. gefällt | 24,88 | 25,56 | 16,91 „ |
| | 26,648 | 28,04 | 27,01 „ |

Dass Cu-salzlösungen in allen Mutterlaugen noch Niederschläge erzeugten, sei nur erwähnt; auf die quantitative Bestimmung musste ich verzichten.

Als Zusammensetzung der Rückstandsproducte fand ich

0,2502 gaben $CO_2$ — 0,4628; $H_2O$ — 0,1618
0,2809 „ 39,5 ccm N bei 12,5° C. und 763 mm Bar.
0,7954 „ 0,0117 Asche.
1,048 „ 0,0844 $BaSO_4$.

| | procentisch. | aschefrei. |
|---|---|---|
| C = | 50,44 | 51,19 |
| H = | 8,18 | 7,28 |
| N = | 16,71 | 16,96 |
| S = | 1,106 | 1,12 |
| Asche | 1,470 | O — 23,45 |

Die dargestellten vier Präparate haben die Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | a | b | c. |
| C | 52,08 | 51,19 | 51,05 | 51,19 |
| H | 6,81 | 7,15 | 6,62 | 7,28 |
| N | 17,86 | 18,38 | 18,00 | 16,96 |
| S | 1,19 | 1,40 | 2,36 | 1,12 |
| O | 22,06 | 21,88 | 21,97 | 23,45 |

sind also insbesondere im S-Gehalt nicht unwesentlich von einander verschieden. Durch NaCl-wasser, zeigen diese Versuche, wird eine S-reiche Substanz gleichzeitig gelöst, in um

so grösserer Menge, je höher die Lösungstemperatur ist, und durch Wasser und $CO_2$ mitgefällt, wogegen sie bei Fällung der Proteinsubstanzen aus der mit Kali bereiteten Lösung, in der Mutterlauge zurückbleibt. Auch von den übrigen bisher dargestellten Proteinkörpern aus andern Samen ist das Product aus NaCl-lösung besonders durch beträchtlich höhern Gehalt an S wesentlich verschieden.

## IV. Cocosnuss.

In den Pressrückständen hiervon sind nach den vorhandenen Analysen bis zu 21 % Eiweisskörper oder 3,36 % N enthalten.

In dem sehr grobkörnigen Pulver, das wegen Zähigkeit der Masse sehr schwierig nur fein gerieben werden konnte, wurden, nachdem es einige Zeit in Wasser aufgeweicht war, unter dem Mikroskop zahlreiche Proteinkörner gefunden. Die Gewinnung der Eiweisskörper bot Schwierigkeiten, so dass geringe Mengen nur dargestellt worden sind.

### 1. Extraction mit Wasser unter Zusatz von Kalilösung.

Ich beobachtete dasselbe Verfahren, wie bei der Masse von Sesamsamen, indem zuerst mit Wasser, dann nach gutem Durchrühren Kalilösung bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt war, gewaschen und hiernach erst mit Kaliwasser extrahirt wurde.

Das gewonnene Product, von bräunlich gelber Farbe und mehlig-pulverig hatte die Zusammensetzung:

| | | aschefrei. | |
|---|---|---|---|
| C | = 49,22 | 50,33 | |
| H | = 6,84 | 7,00 | |
| N | = 16,86 | 17,18 | |
| Asche | 1,88 | 25,49 | O + S. |

200 gr gaben 18,12 gr dieser wohl noch nicht ganz reinen Substanz = 9,06 %; 100 gr — 9,87 %.

### 2. Extraction mit Kochsalzlösung.

Es wurden erhalten von 100 gr 3,214 weisser, pulvrig-körniger Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

# Die Eiweisskörper der Pflanzensamen.

Von

Dr. **H. Ritthausen,**

o. ö. Prof. d. Agriculturchemie a. d. Univ. zu Königsberg.

In dem Lehrbuch der physiologischen Chemie von Hoppe-Seyler, 1. Theil: allgemeine Biologie, p. 75 f. bespricht der Verf. die Eiweissstoffe der Pflanzenzellen und nachdem er die Meinung geäussert, dass die in Knospen, jungen Trieben und Samen von Pflanzen enthaltenen Eiweissstoffe Globulinsubstanzen seien, geht er zu einer kurzen verurtheilenden Kritik meiner Arbeiten über die Eiweisskörper der Pflanzensamen über und sagt folgendes: »Allerdings stimmen mit dieser von mir ausgesprochenen Ansicht die Angaben von Ritthausen hinsichtlich der Eiweissstoffe der Pflanzen nicht überein; aber wie Aug. Schmidt bezüglich des Legumin bereits nachgewiesen und Weyl auch hinsichtlich der übrigen pflanzlichen Eiweissstoffe gefunden hat, beziehen sich die Angaben von Ritthausen nicht auf reine unveränderte Eiweissstoffe, sondern auf mehr oder weniger zersetzte und ungenügend gereinigte Körper, welche weder in ihrem Verhalten noch in ihrer Zusammensetzung etwas über diejenigen, aus denen sie gewonnen sind, ergeben. Weyl überzeugte sich, wie es mir in einzelnen Fällen bereits vor ihm und Schmidt gelungen war, dass die Eiweissstoffe der Samen von Pflanzen den Reactionen nach keine andern Eiweissstoffe allgemein enthalten, als die Eier der Thiere, wenn auch hier und da, wie z. B. im Weizenkleber, sich noch andere Albuminstoffe daneben finden, denen dann eben eine weite Verbreitung nicht zukommt.«

Diese hier geäusserten Meinungen können nicht mit Stillschweigen hingenommen werden, um so weniger, als sie sich auf ganz ungenügende Arbeiten und Versuche, auf flüchtige Beobachtungen stützen und die Absicht kund gegeben wird, das Dogma von der völligen Uebereinstimmung zwischen den pflanzlichen und thierischen Eiweisskörpern aus Schutt und Asche wieder auszugraben und auf's

Neue zu proclamiren. Um schnell und bequem ans Ziel zu gelangen, wird der Versuch gemacht, Thatsachen, welche mit dieser Theorie nicht im Einklang und ihrer Begründung nur im Wege stehen, einfach dadurch zu beseitigen, dass die durch Nichts bewiesene Behauptung aufgestellt wird, die zur Feststellung jener Thatsachen verwendeten Substanzen seien zersetzte und ungenügend gereinigte Körper.

Hoppe-Seyler beruft sich theils auf eigene Beobachtungen, die er indessen bis jetzt nirgends publicirt zu haben scheint und, wie man aus seinen eigenen Worten schliessen muss, nicht sehr zahlreich und sehr oberflächlich sind, theils auf von ihm inspirirte Arbeiten zweier seiner Schüler, von Aug. Schmidt und Th. Weyl, von denen die eine, von A. Schmidt so gut wie unbekannt, in keinem der verbreiteten chemischen Journale und im Auszuge auch in keinem der verschiedenen Jahresberichte oder Repertorien zu finden ist, die andere aber bisher nur als vorläufige Mittheilung in Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol, Bd. XII, S. 637 erschien.

Da diese letztere indessen die einzige mir bekannt gewordene Mittheilung ist, welche über die Ansichten Hoppe-Seylers einigermassen, aber immerhin nur nothdürftig Aufschluss zu geben vermag, so will ich sie hier zunächst vollständig wiedergeben, so weit sie auf pflanzliche Eiweissstoffe Bezug hat. Th. Weyl, stud. med., sagt:

»1) Die Existenz von in Wasser löslichen Eiweisskörpern, ähnlich dem Eieralbuminat der Thiere, ist bisher nicht erwiesen.

2) Globulinsubstanzen sind in den Na Cl-Auszügen (10 % Na Cl) der zerstossenen Samen von Hafer, Weizen, Mais, süssen Mandeln, Erbsen, weissem Senf, Bertholletia (Paranüsse) in grosser Menge vorhanden. Dieselben zeigen die allgemeinen Reactionen der thier. Eiweisskörper.

3) Es findet sich in den Na Cl-Auszügen von Hafer, Mais, Erbsen, süssen Mandeln, weissem Senf, Paranüssen ein Eiweisskörper, welcher dem thier. Vitellin aus Eigelb in allen bekannten Reactionen gleicht. Wird der das „Pflanzen-Vitellin" enthaltende Na Cl-Auszug durch Wasser gefällt, der reichliche Niederschlag in verdünnter Na Cl-Lösung gelöst, so coagulirt die neutrale Lösung bei ca. 75 °.

4) Ein mit dem Myosin (Kühne) in allen bekannten Reactionen übereinstimmender Körper wird aus den Na Cl-Auszügen von Wei-

zenmehl, Erbsen, Hafer, weissem Senf, süssen Mandeln erhalten, wenn man in die genau neutralisirten Auszüge Steinsalzstücke bis zur Sättigung einträgt. In verdünnter neutraler NaCl-Lösung coagulirt das Pflanzen-Myosin wie das Myosin aus Pferdefleisch.

5) Aug. Schmidt's Legumin aus süssen Mandeln und aus Erbsenmehl ist ein Gemisch der als Pflanzen-Vitellin und Pflanzen-Myosin bezeichneten Körper. H. Ritthausen, der die neuern Arbeiten über Eiweisskörper von Denis, Kühne und Hoppe-Seyler nicht berücksichtigte und im Ganzen und Grossen zur Gewinnung der pflanzl. Eiweisskörper nur die Methoden Liebig's in Anwendung zog, untersuchte leider fast ausschliesslich Zersetzungsproducte pflanzlicher Globuline. Er hat das Lecithin aus den zu analysirenden Substanzen unvollkommen oder gar nicht entfernt und aus diesem Grunde noch immer den Phosphorgehalt der Aschen als integrirenden Bestandtheil des Eiweissmoleküls angegeben. Sein Legumin aus Hafer, Erbsen, Linsen, Bohnen, Wicken, Saubohnen etc. ist ein Gemisch des veränderten Pflanzen-Vitellins und Pflanzen-Myosins. Es scheint hiernach am besten, den Namen »Legumin« zur Bezeichnung gewisser pflanzlicher Globulinsubstanzen ganz aufzugeben.

6) In den $Na_2CO_3$-Auszügen (Lösung von 1 % $Na_2CO_3$) der oben genannten Samen wurden bei schneller Beendigung der Untersuchung und bei Benutzung niederer Temperaturen Casein-ähnliche Körper (Albuminate) niemals aufgefunden. Derartige Stoffe lassen sich nur nachweisen, wenn die untersuchten Samen (Paranüsse) irgendwie bereits verändert z. B. ranzig sind.

7) Die pflanzlichen Globuline werden durch Alkalien oder Säuren je nach der Concentration in kürzerer oder längerer Zeit in Alkali-Albuminat resp. Acidalbumin (Syntonin) übergeführt.

8) Durch Wasser gefällte pflanzl. Globuline werden durch Stehen unter Wasser in NaCl allmählich unlöslich. Sie lösen sich dann in Sodalösung von 1 % klar auf. Die Globuline sind also in Albuminate umgewandelt.

9) Nach längerer Zeit werden die aus den Globulinen entstandenen Albuminate (Caseine) unter dem Einflusse des Wassers auch in HCl von 0,8 % unlöslich. Sie lassen sich jetzt von den coagulirten Eiweiskörpern nicht mehr unterscheiden.

10) Die mit Sodalösung (1 %) extrahirten und durch Wasser

und $CO_2$ gefällten pflanzlichen Globuline des Hafers, des Mehls und der Erbsen zeigen, in Wasser suspendirt, bei Zusatz von einigen Tropfen einer Sodalösung von 1 % ganz dasselbe Verhalten, wie es für das Vitellin aus Eidotter beschrieben ist".

Vergeblich sucht man in dieser Mittheilung, so wie in den Ausführungen von Hoppe-Seyler nach irgend einer näheren Angabe darüber, ob die aus NaCl-Lösung dargestellten Körper auf ihre Reinheit, auf einen Gehalt an anderweiten darin enthaltenen Stoffen, auf ihre elementare Zusammensetzung u. s. w. untersucht wurden. Der Mangel an jedweden analytischen Belegen und Untersuchungen lässt auf eine grosse Abneigung gegen den Verbrennungsofen schliessen und da auch alle sonst wünschenswerthen, ja unentbehrlichen analytischen Notizen fehlen, auf einen Widerwillen gegen derartige Prüfungen der Niederschläge. Aug. Schmidt allein scheint einige Analysen der aus Mandeln dargestellten Stoffe gemacht zu haben; was mir aber hierüber aus einer kurzen Notiz im agriculturchem. Centralblatt von Biedermann Jahrgang 1875, Bd. VII, p. 100, in welcher bei Angabe der Zusammensetzung des Pflanzencaseins nach A. Schmidt u. Ritthausen merkwürdiger Weise die Namen der Analytiker vertauscht worden sind, bekannt geworden ist, lässt keinen Zweifel darüber, dass Schmidt entweder ein ganz unreines fettreiches Product, oder einen von Conglutin ganz verschiedenen Körper unter den Händen gehabt und zur Analyse verwandt hat. Auf Grund dieser Notiz wurde, wenn ich die Angabe bezüglich der Analytiker berichtige, die Zusammensetzung des Präparats aus Mandeln gefunden:

| | von A. Schmidt | von Ritthausen. |
|---|---|---|
| C . . | 54,87 pC. | 50,24 pC. |
| H . . | 7,29 » | 6,81 » |
| N . . | 16,82 » | 18,34 » |
| O . . | 20,50 » | 23,13 » |
| S . . | 0,52 » | 0,45 » |

Wenn Hr. Hoppe-Seyler keine anderen Analysen als diese aufzuweisen hat, so weiss ich nicht, was ihn berechtigt, ein Urtheil über die von Andern mit grösster Sorgfalt und Umsicht ausgeführten Untersuchungen zu fällen; es sei denn, dass er sich mit der Meinung trage, der Glaube an seine Autorität sei stark genug, um sich einmal die Freiheit nehmen zu dürfen, etwas so zu behaupten, wie es ihm gerade passt, ohne es zu beweisen.

Ich will jedoch zunächst dazu übergehen, die Nichtigkeit der von ihm und seinem Schüler Weyl ausgesprochenen Behauptungen in Bezug auf die von mir ausgeführten Untersuchungen darzuthun; wäre ich auch jetzt noch geneigt, Alles das, was sie dagegen gesagt haben, vollständig zu ignoriren, weil sie mit ihren Einwendungen sich selbst in die grössten Widersprüche verwickeln und nicht einen einzigen haltbaren Beweis für ihre Behauptungen beizubringen vermögen, so halte ich es doch im Interesse der Sache für geboten, darzulegen, dass diese eben nichts weiter zu bedeuten haben. Beide können die Berichte über meine Untersuchungen nur sehr flüchtig und ohne zu prüfen gelesen haben, weil sie sich sonst von dem Ungrund ihrer Ansichten hätten überzeugen müssen.

Ich bin bei diesen Arbeiten nicht von einer bestimmten vorgefassten Meinung ausgegangen, hatte also keinen Grund, die Resultate einer bestimmten Ansicht anzupassen oder unterzuordnen; was ich als nächstes Ziel erstrebte, war, die zu untersuchenden Körper in möglichster Reinheit und in ihrer Zusammensetzung völlig unverändert darzustellen, um diese, da sehr widersprechende Angaben hierüber vorlagen, mit der den Umständen nach möglich grössten Zuverlässigkeit und Genauigkeit festzustellen. Dies Ziel ist auch trotz der entgegenstehenden Meinung Hoppe-Seyler's erreicht worden und hat sich dabei ergeben, dass die Eiweisskörper der Pflanzen in ihrer Zusammensetzung sowohl von einander, als auch von den thierischen Proteinstoffen mehr oder weniger verschieden sind, eine Thatsache, die nicht mehr hinweg zu disputiren ist. Das Schema von Reactionen, das Hoppe-Seyler seinen Untersuchungen zu Grunde legt, giebt hierüber natürlich nicht den geringsten Aufschluss und können die Körper, die sich diesem Schema anpassen, eine ganz abweichende und verschiedene Zusammensetzung haben.

Zur Darstellung verwandte ich, wie Weyl sehr gut und sehr richtig bemerkt, obwohl ihm das ganz besonders merkwürdig erscheint, nicht die von Denis, Kühne, Hoppe-Seyler, sondern im Wesentlichen die von v. Liebig und Andern bereits angewendeten Methoden, die ich jedoch durch mehrfache, nicht unwesentliche Abänderungen der nach meiner Meinung ihnen noch anhaftenden Mängel zu entkleiden suchte. Um nun nicht weitläufig auf die in meinen Mittheilungen im Journ. für pract. Chem. und in der Schrift: Die

Eiweisskörper der Getreidearten etc. beschriebene Darstellungsmethode zurückzukommen, will ich hierüber nur Folgendes in Erinnerung bringen.

### Darstellung von Legumin und Conglutin.

1) Die gepulverten Samen werden entweder nur mit reinem Wasser von 4—8° C. etwa 6 Stunden lang behandelt, die dann erhaltenen, mit dem Heber abgehobenen Lösungen bei 4—5° C. durch Decantiren möglichst geklärt (12—24 Stunden); oder

2) sie werden wie bei 1 unter Zusatz von geringen Mengen Kalilauge, um damit die in vielen Samen enthaltenen Pflanzensäuren — meist Citronensäure oder Aepfelsäure, — zu neutralisiren, bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaction extrahirt.

3) Die erhaltenen Lösungen werden durch Zusatz geringer Mengen verdünnter Säure bis zur Bildung eines flockigen, sich leicht absetzenden Niederschlags gefällt.

Den Einfluss der in den Samen enthaltenen Salze, insbesondere des Tri-Kaliumphosphats auf die Löslichkeit des Legumins etc. in Wasser habe ich in meinem Buche besonders besprochen (p. 206).

Die weitere Behandlung der Fällungen besteht ausser in Waschen mit beträchtlichen Mengen Wasser von der angegebenen Temperatur, in Extraction erst mit schwächerem, dann mit starkem, zuletzt 90 % Spiritus, hiernach Extraction mit Aether bei Zimmertemperatur, wobei die Substanz in verstopften Flaschen mit jeder Portion frischem Aether längere Zeit in Berührung gelassen wird, so lange von diesem noch etwas gelöst wurde, dann Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen des Rückstandes in der Leere über Schwefelsäure oder einfach in der gewöhnlichen Schwefelsäureglocke.

Von den meisten Präparaten dieser Art wurde zur nochmaligen Reinigung ein Theil in Kaliwasser (mit einem Gehalt von 1—2 Grm. Kalihydrat im Liter) bei 4—8° C. wieder gelöst, die Lösung filtrirt oder decantirt und daraus die Substanz nach dem so eben angedeuteten Verfahren wieder dargestellt.

Hoppe-Seyler nennt nun diese so dargestellten Substanzen mehr oder weniger zersetzte und ungenügend gereinigte Körper.

Dass diese Behauptung ganz und gar grundlos ist, ergiebt sich

aus der Sache, aus der Art der Ausführung des Verfahrens ganz von selbst. Aber Hoppe-Seyler hat vielleicht jetzt entdeckt, dass ein in Wasser löslicher Proteinkörper, gleichviel ob an sich oder unter Mitwirkung von Salzen löslich, wenn er in Wasser nun wirklich aufgelöst wird, sich hierbei zersetzt, d. h. etwas von seinen ursprünglichen Bestandtheilen, etwa Stickstoff oder Kohlenstoff verliert und diese von dem anfänglichen Eiweissmolekül abgespalten oder abgelöst werden. Er hat vielleicht nachgewiesen, dass ein in kalihaltigem Wasser löslicher Proteinkörper beim Lösen in solchem Wasser unter den angegebenen Umständen durch Loslösung bestimmter Moleküle zersetzt werde, dass Stickstoff oder Schwefel oder eine Kohlenstoffgruppe austritt. Oder hat vielleicht dargethan, dass eine theilweise Zerlegung oder Spaltung der Proteinsubstanz erfolgt, wenn diese aus solchen Auflösungen durch Zusatz sehr verdünnter und geringer Mengen irgend einer Säure gefällt wird; dass Milch-Casein z. B. sich zersetzt, wenn es aus Milch durch Essigsäure und Kohlensäure niedergeschlagen wird.

Seither nahm man allgemein an, dass bei solcher Behandlungsweise, angemessen niedere Temperatur immer vorausgesetzt, keine Zersetzung eintritt, dass weder Stickstoff, noch Schwefel, noch irgend eine Kohlenstoffgruppe aus dem Molekül des Eiweisskörpers ausscheidet. Da ich gerade hierauf ganz besonders meine Aufmerksamkeit richtete, durch entsprechende Versuche und Reactionen zu entscheiden bemüht gewesen bin, ob derartige Spaltungen stattfinden oder nicht und in keinem Falle, bei sorgsamer Ueberwachung und Ausführung der einzelnen, sehr einfachen Operationen das Auftreten z. B. von Ammoniak oder Schwefelkalium nachweisen konnte, so darf mit voller Ueberzeugung ausgesprochen werden, dass die betreffenden Proteinsubstanzen in ihrer Zusammensetzung völlig unverändert gewonnen wurden.

Ausserdem habe ich aber auch durch zahlreiche Analysen von Legumin-, Conglutin- und Glutencaseinpräparaten, theils für sich, theils als Kupferverbindung angewandt, welche aus in Kaliwasser wieder gelöster und gefällter Substanz dargestellt waren, gezeigt, dass sie in allen Beziehungen unverändert wieder erhalten werden. Nun zu behaupten, dass beim Auflösen aus den Samen unter Mitwirkung eines ja äusserst geringen Ueberschusses von Kali, Zersetzung herbeigeführt werde, das scheint mir doch etwas sonderbar.

Möglicherweise denkt sich Hoppe-Seyler unter Zersetzung

in diesem Falle aber nicht Abspaltung einfacherer Verbindungen, wie Ammoniak oder eines schwefelhaltigen oder kohlenstoffhaltigen Körpers, sondern Spaltung der ursprünglich in den Samen enthaltenen Substanz in 2 oder mehrere von einander ganz verschiedene Proteinstoffe, von denen der eine durch Säuren aus der Auflösung gefällt wird, während die übrigen in Lösung bleiben, so dass Legumin und Conglutin nach der von mir angewandten Darstellungs-Methode als Spaltungsprodukte jenes ursprünglich vorhandenen Körpers anzusehen wären. Diese Auffassung bedürfte indessen einer näheren Begründung und des ausführlichen Nachweises, wobei die übrigen Spaltungsprodukte darzustellen, zu untersuchen und zu bestimmen wäre, ob die ursprüngliche Substanz nach ihrer Zusammensetzung mit der aus der Analyse der Spaltungsprodukte berechneten übereinstimmt. Es stünde aber dieser Auffassungsweise eine andere gegenüber, die als viel näher liegend und natürlicher angesehen werden muss: dass die ursprüngliche Substanz ein Gemenge verschiedener Proteinstoffe sei und Legumin oder Conglutin einer der Gemengtheile, der nach dem besprochenen Verfahren isolirt und abgeschieden wird. So lange der ursprüngliche Körper nach seiner Zusammensetzung, seinen Eigenschaften und bezüglich seines Verhaltens zu Reagentien nicht bekannt und die Individualität desselben nicht dargethan ist, wird man wohl besser an der letzteren Annahme festhalten, die überdies den mannichfachen synthetischen Bedingungen bei Erzeugung der Eiweisskörper in den Pflanzen sich weit mehr anpasst als die andere.

Es behauptet aber Hoppe-Seyler weiter, dass die von mir untersuchten Proteinstoffe ungenügend gereinigte Körper seien und sein Schüler, stud. med. Weyl, giebt hierzu den Commentar, indem derselbe sagt: »Er (Ritthausen) hat das Lecithin aus den zu analysirenden Substanzen unvollkommen oder gar nicht entfernt und aus diesem Grunde noch immer den Phosphorgehalt der Aschen als integrirenden Bestandtheil des Eiweissmoleküls angegeben.«

Wie hinfällig dieser Einwand ist, geht aus folgendem hervor.

1) Nach Hoppe-Seylers eigner Angabe (Allgemeine Biologie p. 80 oder Physiolog.-chemische Analyse, 3. Aufl. p. 128), löst sich Lecithin in Alkohol oder Aether, Oelen, Chloroform leicht auf, in Wasser ist es wachsartig quellend.

Darnach ist nicht recht zu begreifen, wie das Lecithin in die

von mir dargestellten Niederschläge gelangt sein soll; wenn Hoppe-Seyler sagt: »werden aus einer wässrigen Lösung bei Gegenwart von Lecithin Eiweissstoffe durch Wasser oder Salze oder vorsichtigen Zusatz von Säuren ausgefällt, so geht stets ein grosser Theil des Lecithins in den Niederschlag über,« so muss doch auch nachgewiesen werden, dass die wässrigen oder unter Zusatz von Kali bis zur Neutralisation von Pflanzensäuren bereiteten, sehr verdünnten Lösungen aus Samen Lecithin gelöst enthalten. Seine Anwesenheit aber auch vorausgesetzt, muss es, wenn die Angaben von Hoppe-Seyler u. A. richtig sind, aus den auf irgend eine Art aus der Lösung gefällten Niederschlägen von Proteinkörpern, in denen es wie alle andern Fette natürlich enthalten ist, bei einer genügenden Behandlung mit Alkohol und Aether in Zimmertemperatur vollständig gelöst und entfernt werden. Sämmtliche von mir dargestellten Proteinsubstanzen sind nun mit solchen Mengen Alkohol und Aether extrahirt worden, dass von einem Rückhalt an Lecithin oder einem andern Fettkörper niemals die Rede sein kann und dass ich für jedes der Analyse unterworfene Präparat die vollständige Beseitigung der Fettkörper noch besonders constatirt habe, kann Hr. Hoppe-Seyler getrost glauben. Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass bei der von mir durchgeführten Behandlung der wasserhaltigen Niederschläge mit anfänglich schwachem, dann stärkerem und zuletzt 90-procentigem Weingeist die Substanz in höchst fein zertheiltem, porösen Zustande, welcher bei der nun unmittelbar darauf folgenden Extraction mittelst Aether allein die vollständige Auflösung der Fettkörper ermöglicht, erhalten bleibt.

2) Die Zusammensetzung des Lecithin $C_{44}H_{90}NPO_9$ oder procentisch C = 65,43%, H = 11,16; N = 1,73; P = 3,84; O = 17,84% zeigt, dass dieser Körper reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, arm an Stickstoff ist. Ein Gehalt der von mir dargestellten Proteinsubstanzen an Lecithin müsste demnach den Gehalt an C und H erhöhen, an N dagegen erniedrigen. Die Analysen sämmtlicher Leguminpräparate und des Conglutin aus süssen und bittern Mandeln, aus gelben Lupinen ergeben nun im Vergleich zu den meisten bis dahin vorhandenen Analysen einen wesentlich geringeren Gehalt an C und einen beträchtlich höheren Gehalt an N, sie ergeben eine Zusammensetzung, die von der des Eiweiss und Casein bezüglich des C- und N-Gehaltes erheblich abweicht:

| | Legumin. | Conglutin aus Mandeln. | Eier-Eweiss (nach Mulder). | Casein. |
|---|---|---|---|---|
| C . . | 51,48% | 50,24% | 53,73% | 53,6% |
| H . . | 7,02 „ | 6,81 „ | 7,02 „ | 7,1 „ |
| N . . | 16,77 „ | 18,37 „ | 15,52 „ | 15,7 „ |
| O . . | 24,53 „ | 24,13 „ | — „ | 22,6 „ |
| S . . | 0,40 „ | 0,45 „ | 1,60 „ | 1,0 „ |

Da sollen die Präparate nun noch Lecithin enthalten! Stud. med. Weyl sagt es und sein Meister scheint derselben Meinung zu sein.

3) Doch der Phosphorsäuregehalt der Präparate ist ein untrüglicher Beweis für die Anwesenheit des Lecithins, meint Weyl.

Wie viel die Pflanzensamen an Lecithin enthalten, ist bisher von Niemandem bestimmt worden, Angaben hierüber existiren nicht; überall, wo es als Pflanzenbestandtheil erwähnt wird, begnügt man sich mit allgemeinen Andeutungen über sein Vorkommen. Legt man, um doch irgend einen Anhalt zur ungefähren Schätzung der in verschiedenen Samen vorkommenden Mengen zu haben, die von einigen Chemikern bestimmten Phosphorgehalte der mit Aether extrahirten Fette zu Grunde, so ergiebt sich, dass der Gehalt in den meisten Samen nur gering, wenigstens niemals bedeutend ist. Töpler z. B. fand in folgenden Fetten die nebenstehenden Mengen Phosphor [1]).

| | Phosphor in % des Fettes | Menge des Fettes in 100 Th. Samen. |
|---|---|---|
| Fett aus Lupinen . . . | 0,29 | 5,0% |
| „ „ Erbsen . . . . | 1,17 | 2,0 „ |
| „ „ Pferdebohnen . | 0,72 | 1,6 „ |
| „ „ Wicken . . . . | 0,50 | 3,0 „ |
| „ „ Winterlinsen . . | 0,39 | 2,6 „ |
| „ „ englisch. Weizen | 0,25 | 1,5 „ |
| „ „ Helena-Weizen . | 0,28 | |
| „ „ Roggen . . . . | 0,31 | 2,0 „ |
| „ „ Gerste . . . . | 0,28 | 2,5 „ |
| „ „ Hafer . . . . | 0,44 | 6,0 „ |
| „ „ Hirse . . . . | nicht vorhanden | 3,3 „ |

Hieraus berechnen sich die Gehalte an Phosphor und Lecithin

1) Mittheilungen aus Poppelsdorf, 3. Heft p. 119; auch Hoffmann, agriculturchem. Jahresbericht für 1861—62, p. 57.

für 100 Th. Samen, wenn die angegebenen procentischen Mengen an Fett zu Grunde gelegt werden, wie folgt.

| | In 100 Th. Samen | |
|---|---|---|
| | Phosphor | Lecithin |
| Lupinen . . | 0,0145 % | 0,377 % |
| Erbsen . . | 0,0234 „ | 0,608 „ |
| Pferdebohnen | 0,0115 „ | 0,299 „ |
| Wicken . . | 0,0150 „ | 0,390 „ |
| Winterlinsen | 0,0101 „ | 0,263 „ |
| engl. Weizen | 0,0037 „ | 0,096 „ |
| Roggen . . | 0,0062 „ | 0,161 „ |
| Gerste . . . | 0,0092 „ | 0,249 „ |
| Hafer . . . | 0,0264 „ | 0,686 „ |

Angenommen nun, es sei die gesammte Menge des Lecithins der Erbsen (was selbstverständlich aber unmöglich ist) in das von mir dargestellte Legumin übergegangen resp. darin enthalten und es sei dies Legumin weder mit Alkohol noch mit Aether extrahirt, sondern in diesem unreinen Zustande getrocknet und analysirt worden, so würden ca. 10 Gramm desselben, als der Menge, die im Durchschnitt von 100 Grm. Samen gewonnen wird, 0,608 Grm. Lecithin und 0,023 Grm. oder 0,234 % Phosphor als diesem angehörig enthalten, und bei der Verbrennung resp. Aschebestimmung einen Phosphorsäuregehalt von 0,53 % geliefert haben.

Dagegen geben die mit Alkohol und Aether vollständig extrahirten, bis zur Entfernung jeder Spur der in diesen Lösungsmitteln löslichen Stoffe behandelten Präparate 3,58 % Asche mit 3,10 % Phosphorsäure, also 2,6 % mehr als die ganze Menge des Lecithin liefern konnte.

Die Legumin-, Conglutin- und Gluten-Caseinpräparate, die ich darstellte, können indessen zufolge der in jedem einzelnen Falle aufs Sorgfältigste durchgeführten Extraction mit Alkohol und Aether überhaupt keine Spur von Lecithin enthalten und die darin vorkommende Phosphorsäure oder auch nur ein kleiner Theil davon kann niemals für einen vom Lecithin herrührenden Bestandtheil erklärt werden. Nähme man auch an, dass das Lecithin bei der Extraction vollständig zersetzt werde und die Glycerin-Phosphorsäure in die Niederschläge vollständig übergehe, so würde dies auf die Resultate der Analysen einen nur geringen Einfluss ausüben können, weil der Gehalt an Lecithin und der daraus hervorgehenden Phosphorsäure-Verbindung eben sehr gering

ist. Die Meinung also, welche Weyl ausspricht und doch wohl auch Hoppe-Seyler theilt, ist völlig grundlos; sie ist eben ins Blaue hinein gesprochen und hat der Autor, wie die vorstehende kurze Auseinandersetzung zeigt, nie darüber nachgedacht, ob das, was er sagt, überhaupt richtig sein kann.

4) Es muss nun auch der zweite Theil des Einwurfes von Weyl: »und aus diesem Grunde noch immer den Phosphorgehalt der Aschen als integrirenden Bestandtheil des Eiweissmoleküls angegeben« ganz bedeutungslos erscheinen. Weyl octroyirt mir hier überdies eine Ansicht, die ich in ganz andrer Form, in ganz anderem Sinne ausgesprochen habe, wie sich Jeder, der den betreffenden Abschnitt in meinem Buche: »Die Eiweisskörper etc.« p. 203—206: »Gehalt des Legumins und Conglutins an Phosphorsäure und andern Aschenbestandtheilen« auch nur flüchtig ansieht, überzeugen wird. Ich mache einen Unterschied zwischen dem Vorkommen des Phosphors in organischen Substanzen, wie es z. B. in den Phosphinen (Aethylphosphin etc.) oder Phosphaminen constatirt ist, und dem Vorkommen als Sauerstoffverbindung, wie z. B. in der Glycerinphosphorsäure u. A. Weit entfernt davon, darüber zu streiten, ob dieser Standpunkt berechtigt ist oder nicht, habe ich nur darzuthun versucht, dass es kein phosphorhaltiges, sondern nur ein Legumin gebe, das Phosphorsäure, Phosphor also als Sauerstoffverbindung enthalte, dass diese Sauerstoffverbindung als constituirender Bestandtheil des Legumins anzusehen sei und Legumin für eine phosphorsäurehaltige Substanz gehalten werden müsse.

Da es aber nicht in meinem Plane liegt, hier näher auf diesen Gegenstand einzugehen, so mag es genügen, darauf hingewiesen zu haben, dass die Aeusserung von Weyl auf einem Missverständniss dessen, was ich gesagt habe, beruht.

5) Hoppe-Seyler spricht ganz allgemein von ungenügend gereinigten Körpern und kann dies auch wohl so verstanden wissen wollen, dass anderweite Substanzen, als z. B. Stärke, Gummi u. dergl. darin enthalten seien. Nachdem ich in den Berichten über meine Untersuchungen bereits gesagt habe, dass ich die dargestellten Präparate immer auf einen Gehalt an solchen Stoffen prüfte und die Methoden, nach denen die Prüfung ausgeführt wurde, angab, da ich mit ganz besondrer Sorgfalt darauf bedacht gewesen bin, die Verunreinigung durch diese Materien möglichst zu verhüten, so darf ich mich der Mühe überhoben erachten, eine solche Meinung näher

zu beleuchten. Zahlreiche Analysen der von mir dargestellten Präparate beweisen, dass die Substanzen in möglichster Reinheit gewonnen wurden und stickstofffreie Körper gar nicht, oder nur in minimalen Mengen noch darin enthalten sein konnten; ich habe nur nöthig, auf die gefundenen Gehalte an Stickstoff hinzuweisen, z. B.

| Legumin. | Conglutin aus bittern, | Conglutin aus süssen Mandeln, | Conglutin aus gelben Lupinen. | Gluten-Casein aus Hafer, | Gluten-Casein aus Weizen. |
|---|---|---|---|---|---|
| 16,77 % | 17,97 % | 18,37 % | 18,40 % | 16,91 % | 17,14 % |

um zur Genüge darzuthun, dass von einem namhaften Gehalt an Kohlehydraten z. B. nicht die Rede sein kann.

Die von mir mitgetheilten Untersuchungen über die Krystalloide der Ricinussamen (»Die Eiweisskörper der Getreidearten etc.« p. 182—187) können, wie aus meinen Worten hervorgeht, nur als vorläufige Mittheilung angesehen werden; die Untersuchung ist keineswegs beendet und war die Fortsetzung, an der ich bisher nur durch mancherlei Umstände behindert gewesen bin, beabsichtigt. Material hierzu habe ich aus dem a. a. O. erwähnten Krystalloidmehl damals schon durch einfaches Abschlämmen mittelst Aether eine Masse in beträchtlicher Menge dargestellt, welche zu ca. 75 % (aus dem Stickstoffgehalt, welcher zu 12,48 % gefunden wurde, berechnet) aus wohlerhaltenen Krystalloiden, gemischt noch hauptsächlich mit fasrigen Gewebsstoffen, besteht. In einiger Zeit darf ich hoffen, über weitere und eingehende Untersuchung dieses Materials berichten zu können.

Weiterer Beweise für die völlige Grundlosigkeit der von Hoppe-Seyler und Weyl geübten Kritik und ihrer Beurtheilung meiner Untersuchungen über die Eiweisskörper der Pflanzensamen bedarf es nicht; die Ergebnisse sind Hoppe-Seyler unbequem und mit seiner Ansicht über die Natur dieser Körper nicht in Einklang zu bringen, da bleibt denn nichts anderes übrig, als den Versuch zu machen, sie wenigstens für den Augenblick zu beseitigen, indem man alle die untersuchten Produkte für zersetzte und unreine Körper erklärt. Beweise dafür sind ja nicht nöthig; es genügt, wenn Hr. Hoppe-Seyler es sagt.

Dass diese Resultate allerdings zu ganz anderen Schlüssen führen, als die, wie es scheint, sehr mühelosen Versuche von Hoppe-Seyler und Weyl geführt haben, und dass sie der Annahme von einer vollständigen Uebereinstimmung zwischen pflanzlichen und thierischen Eiweissstoffen widersprechen, diese Lehre hinfällig machen,

zeigt sich ganz besonders deutlich, wenn den analytischen Resultaten, der gefundenen procentischen Zusammensetzung die Gestalt einer Formel gegeben wird. Ich habe in Folgendem die Analysen auf Formeln von 18 At. Stickstoff, um sie bequem mit der Lieberkühn'schen Eiweissformel $C_{72} H_{112} N_{18} O_{22} S$ vergleichen zu können, berechnet, und da sie nichts anders als ein in eine Formel gebrachter Ausdruck der Analysen sein sollen, Schwefel in Bruchtheilen von 1 At. ausgedrückt. Diese Berechnung ergiebt:

| | |
|---|---|
| Conglutin (aus Lupinen) . . . | $C_{58} H_{95} N_{18} O_{20} S_{0,40}$ |
| „ (aus Mandeln) . . . | $C_{58} H_{93} N_{18} O_{20} S_{0,20}$ |
| Gliadin (aus Weizen) . . . . | $C_{61} H_{99} N_{18} O_{19} S_{0,40}$ |
| „ (aus Hafer) . . . . . | $C_{62} H_{109} N_{18} O_{18} S_{0,75}$ |
| Legumin (aus Erbsen u. s. w.) . | $C_{64} H_{105} N_{18} O_{22} S_{0,20}$ |
| Gluten-Casein (aus Weizen) . . | $C_{65} H_{104} N_{18} O_{20} S_{0,4}$ |
| „ -Fibrin do. . . | $C_{68} H_{106} N_{18} O_{18} S_{0,4}$ |
| Mucedin do. . . | $C_{68} H_{104} N_{18} O_{20} S_{0,4}$ |
| Eiweiss . . . . . | $C_{72} H_{112} N_{18} O_{22} S$ |
| Maisfibrin . . . . . | $C_{74} H_{112} N_{18} O_{20} S_{0,40}$ |
| Legumin (aus weissen Bohnen) . | $C_{74} H_{119} N_{18} O_{29} S_{0,20}$ |

Es würde natürlich sehr leicht sein, genauer und schärfer der Zusammensetzung sich anpassende Formeln zu berechnen; da sie indessen so lange, als sie nicht durch anderweite Ermittelungen einigermassen wenigstens controlirt und begründet sind, keinen Werth haben, so verzichte ich darauf, bis weitere entsprechende Untersuchungen angestellt sein werden.

Inzwischen mehren sich die Thatsachen, die gegen die Lehre von der ganz gleichartigen Zusammensetzung der Thier- und Pflanzen-Eiweisskörper sprechen; Sachsse fand[1]) für die Substanz der Krystalloide der Paranüsse (Bertholletia) im Mittel die Zusammensetzung

| | |
|---|---|
| C | = 51,00 % |
| H | = 7,25 „ |
| N | = 18,06 „ |
| O | = 21,51 „ |
| $P_2O_5$ | = 0,82 „ |
| S | = 1,36 „ |

die also wiederum von der des Eiweiss sehr bedeutend abweicht.

---

1) Die Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen von Dr. Robert Sachsse, Leipzig 1877, bei Leopold Voss, p. 316.

Hoppe-Seyler sagt nun: »Die Aleuronkrystalle der Bertholletianüsse enthalten keine Phosphorsäure und liefern wohl das reinste Material der Globulinsubstanz allein.« Aber Hoppe-Seyler ist nicht gewohnt, zu analysiren und die Körper zu reinigen, sondern pflegt sie nach sehr zweifelhaften Reactionen, die Substanzen von ganz verschiedener Zusammensetzung und ganz unreinen Körpern zukommen können, zu beurtheilen. Daher allein muss es ihm passiren, dass er Materien zusammenwirft und für identisch erklärt, die in der Zusammensetzung sehr weit von einander abweichen, wie Globulin aus thierischen Stoffen (a) und die Substanz der Paranüsse (b).

| | a. | b. |
|---|---|---|
| C . . | 54,5 | 51,00 |
| H . . | 6,9 | 7,25 |
| N . . | 16,5 | 18,06 |
| O . . | 21,8 | 21,51 |
| S . . | 1,2 | 1,36 |

Zweifellos werden sich dieser Thatsache noch andre anreihen, wenn die Untersuchungen der Pflanzen-Proteinkörper sich einmal mehren und häufiger und gründlicher, als von Hrn. Hoppe-Seyler ausgeführt werden; die schöne und ansprechende, schon von J. v. Liebig aufgestellte Lehre von der völligen Uebereinstimmung zwischen den Proteinsubstanzen der Thier- und Pflanzenwelt wird immer mehr an Boden verlieren und sehr wesentliche Einschränkung erleiden, jeder Versuch, sie zu halten, muss unfehlbar scheitern.

Es ist jetzt nun noch erforderlich, auf die Methode des Hrn. Hoppe-Seyler zur Darstellung der Pflanzen-Eiweissstoffe, wenigstens der von ihm als Globulin bezeichneten, mittelst Auflösen in 10% Na Cl-Lösung, etwas näher einzugehen, da Weyl es gewissermassen als einen Mangel an meiner Art, sie zu gewinnen, rügt, dass ich die neueren Arbeiten über Eiweisskörper von Denis, Kühne und Hoppe-Seyler nicht berücksichtigte.

Hierbei habe ich zuerst darauf aufmerksam zu machen, wie Weyl und Hoppe-Seyler es ganz unbeachtet gelassen haben, dass ich bei Besprechung der Proteinstoffe namentlich der Leguminosensamen: Erbsen, Wicken, Saubohnen, Lupinen u. s. w. stets auch

der Stoffe gedacht habe[1]), welche in namhafter Menge in den Mutterlaugen der Legumin-, Conglutin- oder Gluten-Caseinfällungen zurückbleiben, und deren Darstellung zum Zweck der Analyse auf verschiedene Art: durch Erhitzen zum Kochen, durch Fällen mit Kupfersalzlösungen versucht worden ist. Die Unmöglichkeit jedoch, das reiche Material, was mir bei diesen Darstellungen zufloss, bei analytischen Arbeiten zu bewältigen und auch die Schwierigkeit, die Stoffe in hinreichend reinem, zur Analyse tauglichem Zustande zu erhalten, hielten mich ab, mich eingehender mit dem Studium dieser Substanzen zu beschäftigen.

Offenbar wird die Löslichkeit derselben ganz oder theilweise durch die in den Samen enthaltenen Salze, namentlich Kaliumsalze, die in die wässrige Flüssigkeit übergehen, und durch das bei der Fällung entstehende essigsaure Kalium bedingt und darf daher gefolgert werden, dass die bedingende Ursache dieselbe ist, wie bei der Behandlung der Samen mit Kochsalzlösung, und dass dieselben Stoffe gelöst sind, welche in die Kochsalzlösung übergehen würden.

Wenn ich nun den bisherigen Anschauungen und Ansichten folgend das beim Kochen dieser Mutterlaugen sich abscheidende Gerinnsel als Eiweiss bezeichnete, so habe ich doch auch an verschiedenen Stellen und für mehrere derartige Substanzen erklären müssen, dass weder ihre Eigenschaften, noch auch ihre Zusammensetzung mit Eiweiss übereinstimmen[2]), wie z. B. für die Substanz aus Erbsen und Saubohnen, Lupinen und Weizen; ob sie für Globulin gehalten werden dürfen, mag unerörtert bleiben, doch stimmt die Zusammensetzung mit der des Globulins meist nicht überein.

Die Analyse verschiedener, aus diesen Mutterlaugen gefällter Kupferniederschläge[3]) überzeugte mich, dass mittelst Fällung durch Kupfersalzlösungen zwar beträchtliche Mengen Eiweisssubstanz abgeschieden werden, gleichzeitig aber mit verschiedenen andern Stoffen, so dass die Zusammensetzung der Niederschläge kein zutreffendes Bild von den darin enthaltenen Eiweisskörpern zu geben vermag.

Anstatt die Eiweisskörper in reinem Wasser oder in Wasser unter Zusatz von wenig Kali zu lösen, empfiehlt Hoppe-Seyler,

1) Ritthausen, Die Eiweisskörper u. s. w., p. 148, 164, 171, 186, 192.
2) Siehe p. 229—230 meiner Schrift.
3) S. p. 164, 171, 193.

die Rohstoffe: Mehl von Getreidesamen, Leguminosen-, und Oelsamen mit einer 10procentigen Kochsalzlösung zu extrahiren, da nach seinen Erfahrungen sich gewisse sehr verbreitete Pflanzenproteinstoffe darin lösen und durch Zusatz von Wasser oder Sättigung der Lösung mit Kochsalz daraus gefällt werden können.

Ueber die Menge der in solcher Kochsalzflüssigkeit löslichen Substanzen spricht sich Weyl a. a. O. mit den Worten, die ich hier nochmals wiederholen will, aus: »Globulinsubstanzen sind in den Kochsalzauszügen der zerstossenen Samen von Hafer ..... in grosser Menge vorhanden« und Hoppe-Seyler scheint der Meinung zu sein, dass etwas Anderes, als seine Globulinsubstanzen in Knospen, jungen Trieben und Samen überhaupt nicht vorkomme, die ganze Masse der Proteinsubstanz nur aus Globulinen bestehe.

Die Meinung von Hoppe-Seyler ist nun völlig aus der Luft gegriffen, und zeigt sie am besten, dass er sich nur ganz obenhin mit der Untersuchung der Proteinsubstanzen der Pflanzen befasst hat; die Angabe von Weyl ist so allgemein und unbestimmt, dass man damit nichts anzufangen weiss. Wer sich jemals mit Arbeiten über diese Körper befasst hat, weiss, dass sie im frischgefällten wasserhaltigen Zustande oft ein sehr grosses Volumen besitzen, sehr aufgequollen erscheinen und eine Masse bilden, die getrocknet nur ein geringes Gewicht besitzt; es muss folglich jede Schätzung ihrer Menge nach dem Volumen sehr trügerisch sein und kann keine Vorstellung von den wirklichen Quantitätsverhältnissen geben. Da nun jede Zahlenangabe fehlt, nicht eine einzige Gewichtsbestimmung mitgetheilt wird, so kann auf das, was Weyl sagt, gar kein Gewicht gelegt werden und sind seine Angaben so gut wie gar nicht zu brauchen. Wie viel also an in Kochsalzlösung löslichen Eiweisskörpern in irgend einem der Samen vorhanden ist, kann nicht angegeben werden, man müsste denn Hoppe-Seyler's Annahmen acceptiren, dass Alles, was an Proteinsubstanzen darin vorkommt, Globulinsubstanzen sind.

Die Lösungen, welche bei Einwirkung der Kochsalzlösung auf Samen entstehen, scheinen von Hoppe-Seyler und Weyl nicht näher untersucht zu sein und dies ist um so wunderbarer, als sie doch wissen müssen, dass nicht wenige in Samen noch vorkommende Bestandtheile sich gleichzeitig mit lösen und in die Extractionsflüssigkeit mit übergehen. Von den Aschenbestandtheilen sind es die Chloride, hauptsächlich Chlorkalium, ferner Kaliumphosphat,

geringe Mengen andrer Phosphate, Sulfate, wenn sie in den Samen enthalten sind, die gleichzeitig gelöst werden und gewiss nicht ohne Einfluss auf die Löslichkeit der Proteinstoffe sind; von den organischen Bestandtheilen kommen die in Wasser löslichen Kohlenhydrate, die so häufig in grösserer Menge vorhandenen Pflanzensäuren, Pektinstoffe u. a. m. in Betracht und es würde nun erst darzuthun sein, dass bei Gegenwart solcher Materien die Fällung der Proteinsubstanz durch Wasser ein reines Produkt, das frei von Beimengungen jeder Art ist, ergiebt. Kaum irgend welche andern Substanzen zeigen im Vergleich zu den Eiweisskörpern eine so grosse Neigung, bei der Fällung aus Lösungen andre Stoffe mit niederzureissen oder im Momente der Ausscheidung bei Zusatz irgend eines Fällungsmittels sich mit ihnen zu verbinden und so als unbestimmte Verbindung abzusetzen; je unwahrscheinlicher es nun ist, dass auf dem von Hoppe-Seyler eingeschlagenen Wege reine Produkte zu erlangen sind, desto unerlässlicher erscheint es, die Niederschläge auf Beimengungen zu untersuchen und ihre Elementarzusammensetzung genau zu ermitteln. Wenn man eine Extractionsmethode, die für Muskelfleisch und Eidotter, Materien, die vorwiegend aus Proteinsubstanzen bestehen, anwendbar sein mag, umittelbar auf Pflanzensamen übertragen will, so darf doch bei so gänzlicher Verschiedenheit des Rohmaterials erwartet werden, dass man die Mühe einer gründlichen Untersuchung nicht scheue und den vollgültigen Beweis der Anwendbarkeit liefere; so lange dies nicht geschehen ist, entbehren alle Angaben Hoppe-Seyler's jeder Glaubwürdigkeit, weil Niemand beurtheilen kann, was für Stoffe er unter Händen gehabt hat.

In der Kochsalzflüssigkeit lösen sich weder Legumin, noch Conglutin, ebenso wenig Gluten-Casein[1]); alle Angaben von Hoppe-Seyler und Weyl beziehen sich daher nur auf die Körper, welche bei dem von mir angewendeten Verfahren nach Fällung des Legumins u. s. w. in der Fällungsflüssigkeit enthalten sind und deren Menge bei Erbsen, Saubohnen und anderen Samen gegen 3—6% beträgt; Legumin, Conglutin hat Keiner von beiden erhalten können, sie haben diese Substanzen vielmehr bei ihrer Extractionsmethode im Ungelösten zurückgelassen. Die Meinung Weyl's: »es

1) In Bezug auf Gluten-Casein behalte ich mir den bestimmten Nachweis vor.

scheint hiernach am besten, den Namen »Legumin« zur Bezeichnung gewisser pflanzlicher Globulinsubstanzen ganz aufzugeben« ist daher zur Unzeit ausgesprochen und muss als vollständig ungerechtfertigt zurückgewiesen werden. An die Stelle von Namen für Substanzen, für welche wir einen concreten Ausdruck in der procentischen Zusammensetzung besitzen, sollen andre Namen treten, welche Substanzen von unbestimmter, zweifelhafter Zusammensetzung bezeichnen und von denen wir keine andre Vorstellung erhalten, als dass sie in Kochsalzflüssigkeit sich lösen und aus dieser Lösung durch Wasser oder Steinsalz gefällt werden; so lange die elementare Zusammensetzung von Vitellin und Myosin nicht festgestellt und nicht erwiesen ist, dass zwischen ihnen eine bestimmte und constante Verschiedenheit in der Zusammensetzung besteht und dass sie sich in ihrer Zusammensetzung auch von andern Proteinkörpern unterscheiden, so lange muss man auch daran zweifeln, dass sie wirklich selbstständige, eigenthümliche Körper sind.

Die Uebertragung solcher Bezeichnungen für mindestens nicht genügend charakterisirte Körper auf Pflanzenproteinstoffe würde zur Erhellung des auf dem Gebiet der Lehre von den Eiweisskörpern herrschenden Dunkels nichts beitragen, sondern die mannichfachen Unklarheiten nur vermehren, statt sie zu vermindern.

Nicht unbemerkt darf es bleiben, dass sich der Anwendbarkeit des Extractionsverfahrens von Hoppe-Seyler einige nicht geringe Schwierigkeiten entgegenstellen, sobald es sich insbesondre darum handelt, grössere Mengen an Substanz zu gewinnen. Das hohe spec. Gewicht des Lösungsmittels (1,075 bei 10° C.) erschwert die Darstellung klarer stärkefreier Flüssigkeiten in hohem Grade; durch einfaches Absitzenlassen erhält man sie nicht genügend klar, so dass man sie brauchen könnte, und Filtriren liefert nur geringe Mengen brauchbare Lösung. Um weiter aus den Chlornatriumauszügen zur Analyse geeignete Substanz darzustellen, lässt sich ein Verfahren mit befriedigendem Erfolge nicht ausfindig machen.

Ich muss demnach die Methode zur Darstellung möglichst reiner, zur Untersuchung tauglicher Proteinsubstanzen für ungeeignet halten und hatte keine Veranlassung, die neueren Erfahrungen von Kühne, Hoppe-Seyler, Denis u. A. bei dem Studium der Zusammensetzung der Eiweisskörper der Pflanzen zu benutzen. Auch sind die Erfolge, die Hoppe-Seyler damit erzielt haben will, so überaus zweifelhafter Natur, dass wohl kaum Jemand von

der Vortrefflichkeit der Methode und der Bedeutung der gewonnenen Resultate, die Hoppe-Seyler ihnen beilegt, überzeugt sein kann. Trotz der wenig günstigen Erfahrungen, die ich bei Versuchen nach dieser Methode gemacht habe, werde ich es mir doch angelegen sein lassen, sie weiterhin auf das Sorgsamste zu prüfen.

Das von mir angewendete, sehr wesentlich modificirte ältere Verfahren, mag man es als das Liebig'sche oder als das von mir herrührende bezeichnen, — was mir vollkommen gleichgültig ist, — bietet dem gegenüber den grossen Vortheil, dass man die in den Pflanzensamen vorkommenden Eiweisskörper unverändert in ihrer Zusammensetzung, rein und in verhältnissmässig grosser, oft sehr bedeutender Menge damit darstellen kann.

Die Bedeutung der nach dieser Methode gewonnenen Resultate hinweg zu leugnen wird Hr. Hoppe-Seyler sich vergeblich bemühen, so lange man annehmen darf, dass die zum Aufbau der Eiweisskörper dienenden Moleküle in ganz verschiedenen quantitativen Verhältnissen zusammentreten können, ohne dass die allgemeinen Charaktere dieser Verbindungen sehr wesentlich geändert werden, während die procentische Zusammensetzung in Folge dessen mehr oder weniger verschieden sein muss. Erst dann, wenn man sich gewöhnt, bei Untersuchungen über Eiweissstoffe stets auch den Verbrennungsofen und die Wage zu gebrauchen, kann es gelingen, sie in ihren allgemeinsten Umrissen kennen zu lernen und über ihre substantielle Identität oder Verschiedenheit ins Klare zu kommen. Ohne diese analytischen Untersuchungen dürfte es schwierig sein begreiflich zu machen, dass die Substanz des Vogeleies identisch sei mit der des Pflanzensamens und dass zur Bildung der Eiweisssubstanzen im Ei genau dieselben Körper erforderlich seien, die sie selbst darstellen. Gern gestehe ich aber zu, dass solche Annahmen sehr ansprechend und sehr bequem sind und vieles Kopfzerbrechen ersparen.

(Aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.)

# Ueber den Stickstoffgehalt der Pflanzen-Eiweisskörper nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp.

Von **Hans Settegast;** mitgetheilt von

**H. Ritthausen.**

Bei meinen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Pflanzen-Eiweisskörper wandte ich zur Bestimmung des N ausschliesslich die allbekannte Will-Varrentrapp'sche Natron-Kalkverbrennung an; ich war der Meinung, dass diese Methode tadellos sei und stets genaue Resultate liefere, hielt auch an dieser, von fast allen Chemikern getheilten Ansicht fest, trotzdem ich oft genug sehr beträchtliche Schwankungen im Gehalt an N bei ein und demselben Präparat beobachtete, so dass häufig eine grössere Anzahl von Einzelbestimmungen erforderlich war, um mehrere nahe übereinstimmende Zahlen zu erhalten.

Diesen Standpunkt bei Beurtheilung der Ergebnisse in Bezug auf die gefundenen Gehalte an N, wie auch auf das Gesammtresultat habe ich in der Abhandlung: „über Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörper mittelst Natronkalk“ [1]) näher dargelegt und daselbst zugleich noch verschiedene Mittheilungen über die Art und Weise der Ausführung und Anwendung dieser N-Bestimmungsmethode gemacht.

Im Begriff, die seit 1873 in Folge meiner Uebersiedlung nach Königsberg unterbrochenen Arbeiten über die Eiweisskörper der Pflanzensamen wieder aufzunehmen, erachtete ich es Angesichts der sich mehrenden Bedenken gegen die Genauigkeit der Methode für unbedingt nothwendig, durch eigne Untersuchungen mir ein Urtheil darüber zu verschaffen, ob die Dumas'sche N-Bestimmung andre Resultate ergiebt, als die Natronkalkverbrennung, um in

1) Journ. f. prakt. Chemie, Neue Folge Bd. 8, 10—21.

der Wahl der Methode keinen Fehlgriff zu thun. Da ich alle die früher dargestellten und analysirten Präparate noch in genügender Menge besitze, so wurden zunächst von einer grösseren Anzahl derselben Bestimmungen nach Dumas ausgeführt, so dass die Resultate mit den älteren nach Will-Varrenttrapp erhaltenen direct verglichen werden können. Herr Hans Settegast unterzog sich der Mühe dieser Arbeit, die von ihm mit der nöthigen Umsicht und Sorgfalt durchgeführt worden ist.

Wir wendeten zum Auffangen des Stickstoffs den von Zulkowsky (Ann. d. Chemie Bd. 182, p. 296—303) beschriebenen Apparat an, nachdem wir uns von der grossen Brauchbarkeit desselben und Bequemlichkeit bei der Anwendung überzeugt hatten. Als Verbrennungsröhre nahmen wir eine an beiden Enden offene Röhre, welche am hinteren Ende mit Natriumbicarbonat und im Uebrigen in bekannter gewöhnlicher Art beschickt wurde; nach vollendeter Füllung einschliesslich der Mischung von feinem CuO und fein gepulverter Substanz wurde aus einem Kipp'schen Apparat 1 Stunde lang $CO_2$ durchgeleitet, hiernach die Verbrennung unter Abschluss der Verbindung mit dem $CO_2$-Entwickler durch einen Quetschhahn wie gewöhnlich durchgeführt. Von unserm Vorhaben, die Verbrennung in dem vom Kipp'schen Apparat aus Marmor und reiner Salzsäure entwickelten, eine Waschflasche mit etwas Schwefelsäure und ein mit Marmorstückchen gefülltes Rohr passirenden $CO_2$-Strome unter Ausschluss von Natriumbicarbonat oder andern geeigneten Carbonaten zu bewirken, mussten wir nach verschiedenen Versuchen abstehen, da es nicht gelingen wollte, ein hinreichend reines Gas zu erhalten, das nur einen sehr geringen, zu vernachlässigenden Gasrückstand in der Absorptionsröhre liess; selbst wenn der Kipp'sche Apparat Stunden lang $CO_2$ entwickelt hatte, so dass die Entfernung jeder Spur von Luft angenommen werden konnte, blieb bei mehr als $^1/_2$stündigem Einleiten in Kalilauge ein mehrere Cub.-Cent. betragender Gasrest. Aber auch bei Anwendung von Bicarbonat allein und Verbrennung im zugeschmolzenen Rohr erhielten wir Gasrückstände bis zu 2 ccm und mehr. Erst nachdem beide Methoden combinirt worden waren, gelang es, die Menge des nicht absorbirbaren Gases auf ca. $^1/_2$ bis höchstens 1 ccm zu reduciren, die wir bei der Berechnung vernachlässigen zu dürfen glaubten. Wollte man diesen Gasüberschuss von ca. $^1/_2$ ccm indessen berücksichtigen, so würden die N-Procent-

zahlen je nach der angewandten Substanzmenge um 0,15—0,25 pc. zu reduciren sein.

Alle Berechnungen beziehen sich auf bei 130° getrocknete Substanz.

Verbrannt wurden:

a) Conglutin aus gelben Lupinen, süssen und bittern Mandeln.
b) Legumin aus Saubohnen, Pferdebohnen, gelben und grünen Erbsen, Kichererbsen.
c) Legumin aus Hafer.
d) Gluten-Casein aus Weizenkleber.
e) Gliadin.
f) Maisfibrin.

Die Resultate sind folgende:

I. Conglutin.

a. Aus gelben Lupinen (Lupin. luteus).

1) 0,2037 Grm. gab. 35,0 ccm Stickstoff bei 20,7° C. u. 753 mm Bar.; corrig. = 31,4 ccm oder 0,03943 Grm. Stickstoff.
2) 0,2269 Grm. gab. 38,0 ccm N bei 19,4° C. u. 753 mm B. corrig = 34,47 oder 0,04329 N.
3) 0,2525 „ gab. 42,00 ccm N bei 20,6° C. u. 762 mm B. corr. = 38,23 ccm oder 0,04801 Grm. N.

b. Aus süssen Mandeln.

0,3350 Grm. gab. 54,1 ccm N bei 18,8° C. u. 762,2 mm B. corr. 49,7 ccm oder 0,06242 Grm. N.

c. Aus bitteren Mandeln.

1) 0,1994 Grm. gab. 34,00 ccm. N bei 20,1° C. u. 760,9 mm B. corr. = 30,97 ccm oder 0,03881 Grm. N.
2) 0,2632 Grm. gab. 45,2 ccm. N bei 21,2° C. u. 759,4 mm B. corr. = 40,88 ccm oder 0,05134 Grm. N.
3) 0,3604 Grm. gab. 59,8 ccm N bei 20,2° C. u. 761,5 mm B. corr. = 54,5 ccm oder 0,06845 Grm. N.

Berechnung des N in Proc.

| | a. | | | b. | c. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | | 1. | 2. | 3. |
| N = | 19,36. | 19,08. | 19,01. | 18,63. | 19,46. | 19,50. | 18,96. |

Für aschefreie Substanz.

| | (1,45 pc. | | | 2,66 pc. | 1,23 pc. Asche). | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N = | 19,64. | 19,36. | 19,29. | 19,13. pc. | 19,70. | 19,74. | 19,20. |
| | Mittel 19,43. | | | | 19,44 pc. | | |

Die früher nach Will-Varrentrapp erhaltenen Resultate sind:[1])

| a. | b. | c. |
|---|---|---|
| 18,40 pc. | 18,37 pc. | 17,97 pc. |

1) Ritthausen, die Eiweisskörper etc. p. 188—200; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 103, 78—85.

## II. Legumin.

a. Aus Saubohnen (Vicia Faba).

1) 0,3121 Grm. gaben 48,0 ccm N bei 19,5° C. u. 763,3 mm B.
corr. 44,06 ccm = 0,05533 Grm. N.

2) 0,2333 Grm. gaben 36,0 ccm N bei 19,1° C. u. 762,8 mm B.
corr. 33,04 ccm = 0,04149 N.

Nach Will-Varrentrapp:

3) 0,2682 Grm. gab. 0,3256 Pt. = 0,04634 N.

b. Aus Pferdebohnen (Vicia Faba minor).

1) 0,2219 Grm. gab. 34,7 ccm N bei 21,2° C. u. 761 mm B.
corr. 31,45 ccm = 0,0395 Grm. N.

2) 0,2459 Grm. gab. 38,4 ccm N bei 21,4° C. u. 761 mm B.
corr. 34,77 ccm = 0,04367 Grm. N.

c. Aus gelben Erbsen.

1) 0,2001 Grm. gab. 32,0 ccm N bei 22,2° C. u. 759 mm B.
corr. 28,9 ccm = 0,03629 Grm. N.

2) 0,1978 Grm. gab. 31,3 ccm N bei 22,1° C. u. 758,8 mm B
corr. 28,16 ccm = 0,03536 Grm. N.

d. Aus grünen Erbsen.

0,2490 Grm. gab. 38,8 ccm N bei 22,1° C. u. 758, 4 mm B.
corr. 34,9 ccm = 0,04383 Grm. N.

e. Aus Kichererbsen (Lathyrus sativus aus dem südl. Russland).

1) 0,3226 Grm. gab. 49,00 ccm N bei 19,8° C. u. 755,7 mm B.
corr. 44,33 ccm = 0,05567 Grm. N.

2) 0,3542 Grm. gab. 52,00 ccm N bei 19,0° C. u. 763,3 mm B.
corr. 47,8 ccm = 0,06003 N.

3) 0,2585 Grm. gab. 39,5 ccm N bei 19,0° C. u. 761,3 mm B.
corr. 36,2 ccm = 0,04546 Grm. N.

Nach Will-Varrentrapp.

4) 0,1483 Grm. gab. 0,1755 Pt. = 0,02482 Grm. N.

Berechnung der gefundenen Mengen N in Proc.

| | a. | | | b. | | c. | | d. | e. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 1. | 2. | | 1. | 2. | 3. |
| N = | 17,73. | 17,77. | 17,29. | 17,80. | 17,76. | 18,14. | 17,88. | 17,60. | 17,25. | 17,23. | 17,58. |

Für aschefreie Substanz.

| | 2,40 pc. | | | 2,11 pc. | | 1,69 pc. | | 3,58 pc. | 3,09 pc. Asche. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N = | 18,16. | 18,20. | 17,57. | 18,18. | 18,14. | 18,45. | 18,18. | 18,25. | 17,80. | 17,77. | 18,14. |

| | a. | | b. | | c. | | d. | e. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 1. | 2. | 1. | 2. | | 1. | 2. | 3. |
| Mittel. | 18,18 pc. | | 18,16. | | 18,31. | | 18,25. | 17,90 pc. | | |

Die früheren nebst einigen von H. Settegast ausgeführten Bestimmungen mittelst Natronkalk-Verbrennung hatten ergeben[1]):

a. b. c. d. e.
N = 17,06 u. 17,29 pc. 16,78 pc. 16,80 pc. 16,87 pc. 16,95. 17,36 pc.
(Settegast) (Settegast).

III. Legumin aus Hafer.

1) 0,2372 Grm. gaben 38,00 ccm N bei 21,2° C. u. 760,8 mm B.
corr. 34,43 ccm = 0,04324 Grm. N.

2) 0,2848 Grm. gab. 45,2 ccm N bei 21,2° u. 760,8 mm B.
corr. 40,9 ccm = 0,05237 Grm. N.

Aus diesen Zahlen findet man pc. N.

1. 2.
N = 18,23 18,38 pc.
Aschefrei. (1,82 pc. Asche).
N = 18,56 pc. 18,72 pc. = Mittel: 18,64 pc.

Die früheren von Kreusler ausgeführten Bestimmungen mittelst Natronkalk ergaben[2]) für aschenfreie Substanz:

17,16 pc. N.

IV. Gluten-Casein u. Gliadin aus Weizenkleber.

a. Gluten-Casein.

1) 0,2651 Grm. gab. 39,8 ccm N bei 22,4° C. u. 758,3 mm B.
corr. 35,73 ccm = 0,04487 Grm. N.

2) 0,2876 Grm. gab. 43,8 ccm N bei 21,0° C. u. 757,5 mm B.
corr. 39,39 ccm = 0,04947 Grm. N.

b. Gliadin.

0,2071 Grm. gab. 33,4 ccm N bei 21,6° C. u. 758,0 mm B.
corr. 30,09 ccm = 0,03779 Grm. N.

Hieraus berechnen sich

| Glutencasein | | | Gliadin |
|---|---|---|---|
| 1. | 2. | | |
| N = 16,92. | 17,20. | | 18,24 pc. |
| | | Aschefrei. | |
| (1,048 pc. Asche). | | | (0,26 pc. Asche.) |
| 17,10. | 17,38 pc. | | 18,28 „ |

Mittel = 17,24 pc.

Nach Will-Varrentrapp früher gefunden:
17,14 pc. aschefrei. 18,01 aschefrei.

V. Maisfibrin[3]).

1) 0,2558 Grm. gab. 38,5 ccm. N bei 22,7° C. u. 758,3 mm B.
corr. 34,51 ccm. = 0,04334 Grm. N.

1) Die Eiweisskörper p. 158—176. Journ. f. pract. Chem. 103, p. 193—209.
2) Ebendas. p. 131—134; Journ. f. prakt. Chem. 107, p. 37.
3) Zu diesen Analysen wurde dasselbe, durch Behandlung grösserer

2) 0,2559 Grm. gab. 38,0 ccm N. bei 21,5° C u. 759 mm B.
corr. 34,42 ccm = 0,04323 Grm. N.

Berechnung in pc. N.

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| N = | 16,94. | 16,89. |

Die Substanz ist frei von Asche.

Die Natronkalk-Verbrennung hatte ergeben:[1])

N = 15,58 pc.

---

Um die erhaltenen Resultate besser übersehen und mit den älteren Bestimmungen bequemer vergleichen zu können, stelle ich sie wie folgt tabellarisch zusammen:

| | N — nach Dumas. | N — nach Will-Varrentrapp. | Mehr nach Dumas. |
|---|---|---|---|
| I. Conglutin, aus | | | |
| a) Gelben Lupinen | 19,43 pc. | 18,40 pc. | + 0,97 pc. |
| b) süssen Mandeln | 19,13 „ } 19,44. | 18,37 „ | + 0,76 „ |
| c) bittern Mandeln | 19,55 „ } | 17,97 „ | + 1,58 „ |
| II. Legumin, aus | | | |
| a) Saubohnen | 18,18 „ | 17,06 u. 17,29 pc. | + 1,12 u. 0,89 |
| b) Pferdebohren | 18,16 „ | 17,78 pc. | + 1,38 pc. |
| c) gelben Erbsen | 18,31 „ | 16,80 „ | + 1,51 „ |
| d) grünen Erbsen | 18,25 „ | 16,87 „ | + 1,38 „ |
| e) Kichererbsen | 17,90 „ [2]) | 16,95 u. 17,36 pc. | + 0,95 u. 0,54 |
| III. Legumin aus Hafer | 18,64 „ | 17,16 pc. | + 1,48 pc. |
| IV. a) Gluten-Casein | 17,24 „ | 17,14 „ | + 0,10 „ |
| b) Gliadin | 18,28 „ | 18,01 „ [3]) | + 0,14 „ |
| V. Maisfibrin (Glutenfibr.) | 16,91 „ | 15,58 „ | + 1,33 „ |

Es haben demnach die Bestimmungen des N nach dem Volumen einen wesentlich höheren Gehalt an N ergeben

bei Conglutin + 0,76 bis 1,58%
bei Legumin + 0,95 bis 1,51%
bei Maisfibrin + 1,33%

während bei Gliadin und Gluten-Casein (Kleber-Proteinstoffe) sehr geringe, nicht wesentliche Differenzen gefunden wurden, beide Methoden also nahezu dieselben Resultate lieferten. Dass

---

Stücke mit einer feinen Stahlfeile hergestellte Pulver verwendet, das bei den früheren N-Analysen angewandt worden war.

1) A. a. O. p. 117—121. Journ. f. pract. Chem. Bd. 106, p. 477—483.

2) Die eine von den 3 Bestimmungen hatte 18,14 pc. N. ergeben.

3) Die Bestimmungen bei verschiedenen Präparaten schwankten von 17,70—18,31 pc. N.

sich bei Maisfibrin ein so erheblicher Unterschied herausstellt, dürfte seinen Grund darin haben, dass die Beschaffenheit der Substanz, ihre grosse Zähigkeit, feine Pulverung nicht zulässt und das durch Bearbeiten mit der Feile erhaltene Pulver nicht fein genug ist, um durch Verbrennung mit Natronkalk ein genaues Resultat erzielen zu können.

Aus dem Mitgetheilten geht wohl mit ausreichender Sicherheit hervor, dass die Verbrennung verschiedener Pflanzen-Proteinkörper, insbesondre Conglutin und Legumin, mit Natronkalk, unvollständig ist, dass sie ungenaue, zu niedrige Zahlen für den Gehalt an N liefert oder Schwankungen im Endresultat herbeiführt, die allein Mängeln der Methode zugeschrieben werden müssen. Solche Schwankungen habe ich bei den sehr zahlreichen Analysen von Eiweisskörpern der Pflanzensamen früher vielfach beobachtet, so dass wiederholt Zweifel an der Genauigkeit der Methode sich aufdrängten; da ich jedoch den Grund hiefür theils in ungenügender Sorgfalt bei Ausführung der Analyse, theils in grösserer oder geringerer Reinheit der analysirten Präparate suchen durfte und ausserdem in den meisten Fällen wenigstens mehrere nahezu übereinstimmende Zahlen erlangt wurden, so schien mir keine genügende Veranlassung vorzuliegen, die auftauchenden Zweifel weiter zu verfolgen und das allgemein als zuverlässig genau geltende Verfahren zur Bestimmung des N zu verlassen. Jetzt muss auch ich Seegen und Nowack beistimmen, dass die Dumas'sche Methode allein sichere und genaue Resultate giebt.

Obwohl die begonnene Untersuchung sämmtlicher von mir früher dargestellten und analysirten Präparate, die ich in meinen Abhandlungen erwähnt und beschrieben habe, noch nicht beendet ist und seiner Zeit fortgesetzt werden soll, so scheint es mir doch jetzt schon zulässig, einige Bemerkungen über die Zusammensetzung der untersuchten Proteinkörper zu machen.

I. Conglutin. Als mittlerer Gehalt an N ergiebt sich aus den Analysen von Settegast für die Substanz der gelben Lupinen 19,43, der süssen und bittern Mandeln 19,44%; die Gesammtzusammensetzung ist daher:

| Gelbe Lupinen | süsse und bittere Mandeln (Mittel für C, H, N u. S). |
|---|---|
| C = 50,83 | 50,44 |
| H = 6,92 | 6,85 |
| N = 19,43 | 19,44 |
| S = 0,91 | 0,43 |
| O = 21,91 | 22,84 |

Obwohl ich wegen des verschiedenen Gehalts an S beide Substanzen nicht für identisch ansehen kann, so lässt sich doch, sieht man von S ab, für beide als einfachste empirische Formel berechnen: $C_3 H_5 N O$ oder $C_{30} H_{50} N_{10} O_{10}$.

$$\left.\begin{array}{l} C_3 = 50{,}70 \\ H_5 = 7{,}04 \\ N = 19{,}71 \\ O = 22{,}53 \end{array}\right\} \text{berechnet.}$$

Conglutin ist mit keinem der andern Proteinstoffe identisch.

II. Legumin. Als mittleren N-Gehalt des Legumin weisen die ausgeführten Bestimmungen nach 18,22%; demnach ist die Zusammensetzung

C = 51,48
H = 7,02
N = 18,22
S = 0,40
O = 22,88

woraus sich als einfachste empirische Formel berechnet $C_{33} H_{54} N_{10} O_{11}$.

$C_{33}$ = 51,70 pc.
$H_{54}$ = 7,05 „
$N_{10}$ = 18,27 „
$O_{11}$ = 22,98 „

Dumas und Cahours fanden die Zusammensetzung von

| Conglutin aus Mandeln | Legumin aus Erbsen und Linsen: | |
|---|---|---|
| | I | II |
| C = 50,94 | 50,53 | 50,46 |
| H = 6,72 | 6,91 | 6,65 |
| N = 18,93[1]) | 18,15 | 18,19 |
| O = 23,41 | 24,41 | 24,70 |

somit haben die N-Bestimmungen von Settegast und Dumas und Cahours nahezu gleiche Resultate gegeben.

III. Maisfibrin. Für dasselbe wurde der N-Gehalt: 16,91% gefunden; seine Zusammensetzung ist demnach von der des Gluten-Fibrins kaum noch verschieden.

| | Maisfibrin. | Glutenfibrin. |
|---|---|---|
| C = | 54,69 | 54,31 |
| H = | 7,51 | 7,18 |
| N = | 16,91 | 16,89 |
| S = | 0,69 | 1,01 |
| O = | 21,53 | 20,61 |

1) Mittel der N-zahlen: 19,21 pc. 18,51; 18,70; 19,23 pc.

Dieser Zusammensetzung entspricht als einfachste empirische Formel $C_{37} H_{59} N_{10} O_{11}$.

$C_{37} = 54{,}26$ pc.
$H_{59} = 7{,}20$ „
$N_{10} = 17{,}09$ „
$O_{11} = 21{,}45$ „

IV. Legumin des Hafers ist, obwohl sein Gehalt an N zu 18,64 pc. gefunden wurde, dem Legumin der Erbsen etc. als am nächsten stehend anzusehen und unterscheidet sich von diesem im Wesentlichen nur durch einen doppelt so hohen Gehalt an S. Die empirische Formel oder die in einer Formel dargestellte procentische Zusammensetzung des Legumins passt ziemlich gut auch für Haferlegumin.

| Legumin ber. | | Haferlegumin gef. |
|---|---|---|
| $C_{33}$ | = 51,70 | 51,63 |
| $H_{54}$ | = 7,05 | 7,49 |
| $N_{10}$ | = 18,27 | 18,64 |
| $O_{11}$ | = 22,98 | O + S = 22,24 |

---

## Ueber die Zusammensetzung der Proteinsubstanz der Bertholletia-(Para-)Nüsse.

Von

**H. Ritthausen.**

Im 1. und 2. Heft der neuen Zeitschrift für physiologische Chemie von Hoppe-Seyler veröffentlicht Th. Weyl eine Untersuchung über die Proteinsubstanz der Paranüsse (p. 85 — 96), in welcher endlich auch einmal Analysen mitgetheilt und nähere Angaben über die quantitativen Verhältnisse der Elementarbestandtheile gemacht werden. Wie nicht anders zu erwarten war, kehrt auch die wohlbekannte Phrase wieder: „die von Ritthausen und seinen Vorgängern (die französischen Chemiker, ausserdem

namentlich Liebig und seine Schüler) als Legumin, Pflanzen-Casein bezeichneten Körper sind Zersetzungsprodukte".

Aus den Paranüssen hatte ich bereits vor 3 Jahren nach dem von mir zur Darstellung von Legumin, Conglutin u. s. w. angewendeten, von Hoppe-Seyler indessen verpönten Verfahren ein Präparat von Proteinsubstanz dargestellt, dessen Analyse bis zur Einrichtung meines neuen Laboratoriums verschoben werden musste. Nachdem diese Analyse nun ausgeführt ist, theile ich in Folgendem die erhaltenen Resultate mit; sie dürften deutlich genug zeigen, was von den Behauptungen Th. Weyl's und Hoppe-Seyler's zu halten ist und dass beide nie untersucht haben, ob das, was sie sagen, wirklich begründet ist oder nicht.

Zur Darstellung der Proteinsubstanz bemerke ich, dass die ausgesuchten und dem Ansehen nach völlig fehlerfreien und unveränderten Kerne der Paranüsse auf einem feinen Reibeisen zerrieben, die zerriebene Masse sofort in eine Flasche mit reinem Aether gebracht und mit Aether bei Zimmertemperatur so oft hintereinander extrahirt wurde, bis die grosse Menge des öligen Fettes gelöst und abgeschieden war. Der völlig weisse, fettfreie Rückstand, mit Alkohol gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet, diente zur Gewinnung der untersuchten Substanz.

Ich behandelte denselben mit Kaliwasser (1 Grm. Kalihydrat im Liter), wovon solche Mengen genommen wurden, dass auf 100 Grm. 5 Grm. KHO kamen, bei 10° C., filtrirte nach 3—4stündiger Einwirkung, presste den ungelösten Rückstand aus und fällte das wasserhelle Filtrat in bekannter Weise unter Zusatz von Essigsäure bis zur wahrnehmbaren sauren Reaction. Der bald sich absetzende Niederschlag, nach Abheben der Mutterlauge filtrirt, mit Wasser, dann mit starkem Spiritus gewaschen, in der Flasche mit mehrfach erneuerten Mengen Aether, zuletzt mit absolutem Alkohol (stets in Zimmertemperatur) behandelt, ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine völlig weisse amorphe, leicht zu pulvernde Substanz, die sich, zu feinem Pulver zerrieben, fast augenblicklich wieder in Kaliwasser klar und wasserhell löste.

Von je 25 Grm. des fettfreien lufttrocknen Materials erhielt ich in Versuch 1: 7,22 Grm., in Versuch 2: 7,625 Grm. oder 28,88 und 30,5 pc. lufttrockner Proteinsubstanz.

Der Extractionsrückstand bildete im wassergesättigten Zustande eine zu sehr grossem Volumen aufgequollene fasrige Masse,

in welcher unter dem Mikroskop Krystalloide nicht mehr aufzufinden waren, aber rundliche, Proteinsubstanz enthaltende Körner.

In Bezug auf die zur Analyse angewandten Methoden habe ich nur hervorzuheben, dass ich, wie früher, den Gehalt an Asche durch Verbrennen der fein gepulverten Substanz mit frisch geglühtem Tri-Calciumphosphat innig gemischt, bestimmte, ebenso zur C- und H-bestimmung bei Verbrennung im Platinschiffchen ein derartiges, im Schiffchen selbst hergestelltes Gemisch anwandte. Da die Substanz aber nach der oben angegebenen Darstellung ziemlich voluminös ist, in Folge dessen nur schwierig eine hinreichend gute Mischung im Schiffchen hergestellt und nicht immer eine vollständige Verbrennung, ein kohlefreier Verbrennungsrückstand erhalten werden kann, so wurde ein Theil Substanz durch Befeuchten mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure in gewöhnlicher Temperatur in die viel dichtere hornartige Modification übergeführt und diente das feine Pulver davon zur Analyse. Diese Behandlung ändert weder Eigenschaften noch Zusammensetzung des Körpers.

Stickstoff wurde volumetrisch nach Dumas bestimmt und sind die beiden mitzutheilenden Bestimmungen von H. Settegast ausgeführt worden.

Zu jeder C-, H- und N-Bestimmung wurde bei 130° C. völlig getrocknete Substanz genommen; zu Asche, S und $P_2O_5$ lufttrockne Substanz, berechnet darnach auf den Trockenzustand bei 130°.

Analytische Resultate. I. u. II. bezeichnen 2 verschiedene, aus verschiedenen Portionen des Rohmaterials dargestellte Präparate.

I.

1) 0,1902 Grm. $CO_2 = 0{,}3582$; $H_2O = 0{,}1234$
C = 0,0977; H = 0,01371

2) 0,212 „ $CO_2 = 0{,}3991$; $H_2O = 0{,}1353$
C = 0,10884; H = 0,01503

3) 0,7683 „ $BaSO_4$[2]) = 0,0772 = S : 0,01060

4) 0,4204 „ Asche = 0,0085Grm.

5) 0,2403 „ gaben 38,00 ccm N bei 22°,5 C. u. 758,3 mm B.
= 0,04282 Grm. N.

6) 0,2458 „ „ 30,5 ccm N gab bei 21°,8 C. u. 758,8 mm B.
= 0,04347 Grm. N.

7) 0,6878 „ „ 0,0144 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0092$ $P_2O_5$.

1) Gereinigt durch wiederholte Behandlung mit verdünnter heisser ClH-säure.

II.

8) 0,2274 Grm. $CO_2 = 0{,}4255$; $H_2O = 0{,}1422$.
$C = 0{,}11605$; $H = 0{,}0158$.

9) 0,2098 „ $CO_2 = 0{,}3944$; $H_2O = 0{,}1344$.
$C = 0{,}10756$; $H = 0{,}01493$.

10) 0,2098 „ Asche = 0,0043.[1])

Hieraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C = | 51,306. | 51,34. | — | — | — | — | — | 51,033. | 51,27. | — | 51,23 pc. |
| H = | 7,200. | 7,08. | — | — | — | — | — | 6,990. | 7,11. | — | 7,09 „ |
| N = | — | — | — | — | 17,82. | 17,64 | — | — | — | — | 17,73 „ |
| O = | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 20,62 „ |
| S = | — | — | 1,300. | — | — | — | — | — | — | — | 1,30 „ |
| Asche | — | — | — | 2,02. | — | — | — | — | — | 2,05. | 2,03 „ |
| $P_2O_5$ | — | — | — | — | — | — | 1,34. | — | — | — | 1,34 pc. |

Für aschefreie Substanz im Mittel:

C = 52,29 pc.
H = 7,24 „
N = 18,09 „
O = 21,06 „
S = 1,32 „

Th. Weyl hat nun als Zusammensetzung der mittelst 10pc. NaCl-Lösung gelösten und durch Wasser gefällten Substanz gefunden (a. a. O.)

C = 52,43.
H = 7,12.
N = 18,10.
S = 0,55.
O = 21,88.

Bei Vergleichung dieser Analysen ergiebt sich auf den ersten Blick, dass die Resultate in Bezug auf C, H und N fast vollkommen übereinstimmen und nur in Bezug auf S und demgemäss auch O eine erhebliche Differenz besteht, dass also, sieht man von Letzterer ab, nach den zwei verschiedenen Darstellungsmethoden, von Hoppe-Seyler und dem Verfasser, Körper von gleicher Zusammensetzung erhalten werden.

Auch beim Vergleich mit den von Dr. Sachsse[2]) erhaltenen

---

1) Eine nachträglich noch ausgeführte S — best. ergab: von 0,6829 Tr.-Subst. = 0,0546 $BaSO_4$ = 0,0075 S = 1,098 pc.; für aschefreie Subst.: 1,12 pc.

2) Sachsse, die Farbstoffe, Kohlenhydrate u. Proteinsubstanzen. p. 136.

Resultaten giebt sich eine ziemlich gute Uebereinstimmung zu erkennen, auch bezüglich des Gehalts an S;

| | Dr. Sachsse (Mittel). | Ritthausen. (aschehaltige Subst.) |
|---|---|---|
| C = | 51,00. | 51,23. |
| H = | 7,25. | 7,09. |
| N = | 18,06. | 17,73. |
| O = | 21,51. | 20,62. |
| S = | 1,36. | 1,30. |
| Asche = | 0,76. | 2,03. |
| $P_2O_5$. = | 0,82. | 1,34. |

und nur für aschefrei berechnete Substanzen findet man etwas grössere, jedoch noch nicht erhebliche Unterschiede:

| | | | Th. Weyl. |
|---|---|---|---|
| C = | 51,42 | 52,29. | 52,43. |
| H = | 7,31 | 7,24. | 7,12. |
| N = | 18,21 | 18,09. | 18,10. |
| O = | 21,69 | 21,96. | 21,88. |
| S = | 1,37 | 1,32. | 0,55. |

Es dürfte durch wiederholte sorgfältige Untersuchungen leicht gelingen, die noch bestehende Differenz im C-gehalt bei dem Präparat von Sachsse und dem von mir dargestellten zu beseitigen; der Unterschied im Gehalt an S zwischen dem Präparat von Weyl und dem von Sachsse und dem meinigen ist jedoch der Aufklärung sehr bedürftig.

Zum Schluss dieser vorläufigen Mittheilung kann ich nicht umhin, nochmals meine Verwunderung darüber auszusprechen, dass Weyl und Hoppe-Seyler sich nie die Mühe genommen haben zu untersuchen, ob die von ihnen in Scene gesetzte Verurtheilung aller andern Arbeiten begründet ist oder nicht; diese erste Publikation von Weyl schon wirft die ganze Lehre Hoppe-Seyler's von der Uebereinstimmung zwischen den Thier- und Pflanzen-Eiweisskörpern über den Haufen und bestätigt die Richtigkeit der aus meinen Arbeiten hervorgegangenen Resultate. Ich werde bemüht sein, noch weiteres Material zur richtigen Würdigung der Hoppe-Seyler'schen Ansichten zu beschaffen, nachdem mir die Arbeit aufgebürdet worden ist, das Urtheil Hoppe-Seyler's über meine Untersuchungen zu berichtigen und als ganz ungerechtfertigt zu erweisen.

10

# SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEM

# JOURNAL

FÜR

# PRACTISCHE

# CHEMIE.

---

Jahrgang:

HEFT:

---

LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Unteres Axenrad = 2,5 Cm., oberes = 2 Cm.,
Triebrad 25 Cm. Durchmesser.
Axenflügel 5 Cm. lang, 4 Cm. breit.

Zur Transmission empfiehlt sich die Anwendung einer starken Darmseite.

---

# Neue Methode zur Analyse der Milch und über ein vom Milchzucker verschiedenes Kohlenhydrat in der Kuhmilch;

von

**H. Ritthausen.**

Der Mangel an einer Methode der Milchanalyse, welche gestattet, zugleich neben Fett, Milchzucker, Wasser u. s. w. die Gesammtmenge der Eiweisskörper (Caseïn, Eiweiss) bequem und genau zu bestimmen, ist schon vielfach empfunden worden; bekannt ist ja, dass auch die Methode von Hoppe-Seyler[1]) zur Bestimmung von Caseïn und Eiweiss nicht die gesammte Menge an Proteïnsubstanz ergiebt und nach Fällung des Eiweisses durch Kochen eine grössere oder geringere Menge eines nach diesem Verfahren nicht fällbaren Körpers in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Nun hat Liebermann[2]) auf Grund vorausgegangener Versuche von Biedert[3]), Girgensohn und Taraszkewicz[4]) in der Tanninlösung, wie sie von den zuletzt Genannten benutzt wurde, ein Mittel gefunden, die vollständige Ausfällung sämmtlicher Eiweisssubstanzen zu erzielen und ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung

---

[1]) Hoppe-Seyler, physiolog. chem. Analyse, S. 367.
[2]) Liebig's Annalen **181**, 90—102.
[3]) Virchow, Archiv **60**, 353.
[4]) Maly, Jahresbericht (1873) **3**, 121.

angegeben, das wohl ganz befriedigende Resultate zu liefern vermag; indessen ist dasselbe nicht so einfach, dass man es bequem nennen könnte und scheint ausserdem die vom Tanninniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nicht geeignet, um noch den Milchzucker darin zu bestimmen. Girgensohn und Taraszkewicz trocknen den mit Wasser gut ausgewaschenen Tanninniederschlag, extrahiren dann mittelst kochenden Petroleumäthers Fett, danach mit kochendem Alkohol Tannin und berechnen den Rückstand, der natürlich noch Bestandtheile der Milchasche (Phosphate) enthält, als Proteïnsubstanz. Liebermann dagegen bestimmt den Stickstoffgehalt dieses Niederschlages und berechnet daraus die Menge der Eiweisskörper; unter Anwendung dieser Methode beweist er die Unzulänglichkeit verschiedener zu demselben Zweck angewendeter Methoden, und findet, dass nur die ältere von Haidlen ein genaues Resultat in Bezug auf die Menge der Eiweisskörper ergiebt.

Die von mir schon vor längerer Zeit angestellten Untersuchungen über Verbindungen verschiedener Eiweisskörper: Legumin, Conglutin, Gluten-Caseïn, Milch-Caseïn und Gliadin, mit Kupferoxyd[1]), die zu dem Ergebniss führten, dass die betreffenden Körper aus Auflösungen durch Kupferoxyd unverändert und vollständig gefällt werden, leiteten von selbst auf die Idee, dies Verhalten zur quantitativen Bestimmung der gesammten Eiweisssubstanzen der Milch zu benutzen und ein Verfahren der Milchanalyse darauf zu gründen. Durch eine Reihe von Versuchen hatte ich die Gewissheit erlangt, dass die Eiweisskörper der Milch: Caseïn, Eiweiss und Lactoproteïn (nach Millon) vollständig gefällt werden; einige mit Eiereiweiss ausgeführte Versuche (über welche ich noch besonders zu berichten habe) überzeugten mich ebenso, dass die Fällung desselben mittelst Kupfersalzes und Kali vollständig und von keinen Zersetzungserschei-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **5**, 215 (1872) u. **7**, 361 (1873), ebenso Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc.

nungen begleitet ist. Wenn nun auch an der Anwendbarkeit des Verfahrens zur genauen quantitativen Bestimmung der Milch-Eiweisssubstanzen nicht zu zweifeln war, so schien es mir doch angemessen, auf specielle Andeutungen hierüber so lange zu verzichten, als die Brauchbarkeit durch eine grössere Anzahl von Milch-Analysen und einige damit zusammenhängende Untersuchungen nicht erprobt war.

Inzwischen hat Taraszkewicz (Maly, Jahresbericht 1873, S. 123) versucht, eine Lösung von essigsaurem Kupfer als Titrirflüssigkeit auf Caseïn (soll wohl heissen: auf die gesammte Proteïnsubstanz) der Milch zu verwenden und glaubt der Verfasser, das Titriren des Caseïns durch diese Kupferlösung empfehlen zu können behufs Werthbestimmung der Milch. Ich habe die Methode auf die Genauigkeit der damit zu erzielenden Resultate noch nicht geprüft, so dass ich mich eines Urtheils darüber enthalten muss; indessen scheinen mir einige Voraussetzungen, auf welchen die Methode beruht, nicht ganz richtig zu sein und hege ich einige Zweifel, dass in der bei der Reaction sich bildenden, schwach essigsauren Flüssigkeit die Fällung der Proteïnsubstanz vollständig ist und unter diesen Verhältnissen die Verbindung der Eiweisskörper mit Kupferoxyd eine constante Zusammensetzung hat, so wie, dass das Ende der Reaction sich sicher bestimmen lässt und aus dem Verbrauch an Kupfer ein zuverlässiger, untrüglicher Schluss auf die Menge der Eiweisssubstanzen gemacht werden kann.

Ich habe bei meinen Versuchen an der gewichtsanalytischen Bestimmung der Eiweisskörper festgehalten und die weiterhin mitzutheilenden Resultate dürften darthun, dass sie sehr befriedigend sind.

Die bei Weitem grösste Zahl der Bestimmungen ist unter Anwendung einer Lösung von essigsaurem Kupfer, die im Liter 50 Grm. käufliches Salz, also in 10 Cc. 0,0995 CuO enthielt, ausgeführt worden; zuletzt bin ich jedoch zu schwefelsaurem Kupfer übergegangen, als sich zeigte, dass die damit erhaltenen Fällungen sich etwas

rascher klar absetzen und sonst gleich gute Resultate erlangt werden; 63,5 Grm. krystallisirtes reines Kupfersalz werden zu 1 Liter gelöst und entsprechen 10 Cc. dieser Lösung 0,2 Grm. CuO.

Als principielle Grundlage der Bestimmung wurde betrachtet, dass nach dem Zusatz der Kupferlösung zur Milch sofort eine solche Menge Kali- oder Natronlauge hinzuzufügen sei, die gerade hinreicht, die angewendete Menge Kupfersalz zu zersetzen, und wurde der Bequemlichkeit wegen die Kalilauge so gestellt, dass 10 Cc. derselben 10 Cc. der Kupferlösung entsprachen. Dies ist nothwendig, um die Bildung von Niederschlägen, die basisches Kupfersalz enthalten, zu verhüten. Da die Milch aber Triphosphate und freies Alkali enthält, so wird ein Theil des Kupfersalzes hierdurch zersetzt, und sind in der Regel nur etwa $^7/_{10}$ des berechneten Alkalis erforderlich, um die gesammte Menge des Kupferoxyds in die Fällung überzuführen. Die Flüssigkeit, in welcher die Fällung erzeugt worden ist, darf in keinem Falle alkalisch reagiren, sondern muss entweder neutral sein oder eine eben noch wahrnehmbare saure Reaction zeigen; beim geringsten Ueberschuss von Alkali bleibt die Flüssigkeit, in Folge der Löslichkeit des Caseïn-Kupfers in Kali oder Natron, trübe und behält nach endlicher Abscheidung des Ungelösten eine bläuliche Farbe; ist sie dagegen merklich sauer, so bleibt, obwohl die Abscheidung des Gefällten rasch und unter völliger Klärung erfolgt, Kupfer in Lösung.

Auf 20 oder 10 Cc. Milch, die in jedem Falle noch gewogen wurden, wandte ich 9 oder 4,5 Cc., in mehreren Fällen auch nur 8 und 4 Cc. essigsaures Kupfer oder 10 resp. 5 Cc. schwefelsaures Kupfer an; immer wurde die Milch auf das mindestens 20fache ihres Volumens verdünnt. Der Niederschlag setzt sich bei Anwendung von schwefelsaurem Kupfer so rasch ab, dass die überstehende klare farblose Flüssigkeit bald mittelst eines kleinen Tropfhebers durch ein gewogenes Filter filtrirt, der Rückstand durch Aufrühren in Wasser und Decantiren gewaschen

und in verhältnissmässig kurzer Zeit auf's Filter gebracht werden kann.

Die abgehobene oder filtrirte Flüssigkeit nebst den Waschwässern dient zur Bestimmung des Milchzuckers nach der Fehling'schen Methode, und da dieser vollständig darin enthalten ist, die Lösung auch, wenn richtig gearbeitet wurde, kein Kupfer oder nur minimale Mengen davon, die für die Genauigkeit der Resultate bedeutungslos sind, enthält, so fallen die Bestimmungen eben so genau aus, wie nach jeder anderen Bestimmungsmethode.[1])

Der Kupferniederschlag enthält ausser den an Kupfer gebundenen Proteïnstoffen die gesammte Menge des in der angewandten Milch enthaltenen Fettes, das durch wiederholtes Aufgiessen von Aether, bis dieser fettfrei abläuft, leicht vollständig gelöst und aus der Lösung zur quantitativen Bestimmung gewonnen werden kann. Die Resultate der Fettbestimmung sind genau und stimmen mit den nach anderen Methoden aus derselben Milch erhaltenen vollkommen überein. Es ist indessen nöthig, um die Fette schnell und vollständig bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Aether zu lösen und abzuscheiden, den Kupferniederschlag zuvor mit einer geringen Menge absoluten Alkohol zu waschen und die am Filter festsitzende Masse mit dem Platinspatel vorsichtig abzulösen und etwas

---

[1]) Derartige Filtrate, bei Darstellung grösserer Mengen der Kupferverbindungen gewonnen, wurden zur Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff eingedampft und der trockne Rückstand zur Stickstoffbestimmung verwendet. Bei einem minimalen Gehalt an Kupfer wurden in 2 solcher Rückstände gefunden: 1) 0,37 pCt. und 2) 0,311 pCt. N; da nun 100 Thle. dieser Rückstände ca. 1300 Grm. Milch entsprechen, so würden sich 0,028 pCt. und 0,024 pCt. der Milch als nicht gefällt ergeben. Indessen fand sich in der zur Fällung des Kupferniederschlags benutzten Kalilauge eine so grosse Menge Salpetersäure, dass jene Stickstoffmenge auf die angewandte Kalilauge zurückzuführen war. In keinem einzigen der zahlreichen Versuche liess sich in dem Filtrat bei Anwendung der empfindlichsten Reagentien auf Albuminate (z. B. Quecksilbernitrat, Gerbsäure u. s. w.) eine Spur von diesen nachweisen.

zu zertheilen. Der ablaufende, durch aufgenommenes Wasser verdünnte Alkohol wird, weil er etwas Fett auflöst und mit fortreisst, zugleich mit der Aetherlösung zur Fettbestimmung verwendet.

Nach der Entfettung des Niederschlags, die in kurzer Zeit bewirkt ist, wird die rückständige Masse noch mit absolutem Alkohol gewaschen, um Aether und noch zurückgebliebenes Wasser zu entfernen, dann über Schwefelsäure getrocknet und verbleibt danach als hellblaue, leicht zerreibliche Substanz von erdigem Ansehen. Bei ungenügender Entwässerung durch Alkohol oder zurückgebliebenem Gehalt an Fett wird sie als dunkelblaue glasige Masse erhalten, deren Bildung jedenfalls vermieden werden muss, weil die Substanz dann nur nach anhaltendem Trocknen wasserfrei zu erhalten, oder bei Gehalt an Fett die Bestimmung der Proteïnsubstanzen ungenau und unbrauchbar ist, ebenso wie die Bestimmung der Fette.

Der Rückstand wird nun gewogen, hierauf bei 125° etwa 1—2 Stunden, nach welcher Zeit stets Gewichtsconstanz eintritt, getrocknet, und nachdem nun das Gewicht ermittelt ist, vorsichtig, anfänglich bei geringer Hitze, geglüht, bis die in dieser Verbindung leicht verbrennliche Proteïnsubstanz vollständig verbrannt ist. Aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich die Menge der in der angewandten Milch enthaltenen Eiweisskörper. Das Gewicht des Glührückstandes wurde in allen Fällen grösser gefunden, als die Menge des angewandten Kupferoxyds, in Folge eines Gehalts des Niederschlags an gleichzeitig gefällter Phosphorsäure und einer geringen Menge von der Proteïnsubstanz entstammender Schwefelsäure. Da die Grösse dieses Ueberschusses in den zahlreichen Versuchen sehr wechselnd gefunden wurde, so liess sich leider keine brauchbare Constante ermitteln, die, zu dem angewandten Kupferoxyd hinzugerechnet, gestattet hätte, die Menge der Proteïnsubstanz direct aus dem getrockneten Kupferniederschlag ohne Verbrennung und Glühen festzustellen. Der Glührückstand ist in jedem Falle auf einen Gehalt an Kohle zu untersuchen, und falls ein solcher ge-

funden würde, derselbe durch Wägung auf einem gewogenen Filter zu bestimmen und die gefundene Menge dem Glühverlust, also der Proteïnsubstanz, hinzuzurechnen.

Es können sonach in ein und derselben Portion Milch sämmtliche Bestandtheile, Wasser und Salze ausgenommen, mit grosser Genauigkeit bestimmt werden; es sind am besten 10, höchstens 20 Cc., nach erfolgter Abmessung noch zu wägender Mengen Milch anzuwenden; 5 Cc. würden zur Gewinnung genauer Resultate ebenso genügen. Da das Untersuchungsmaterial in der Regel nicht wieder zu beschaffen und nach längerem Stehen zu analytischen Untersuchungen nicht mehr tauglich ist, so sind für den Fall des Misslingens einer Bestimmung stets zwei davon auszuführen.

Der Gehalt an Wasser, resp. Trockensubstanz wird für ca. 2—3 Cc. Milch, die man auf 10—15 Grm. geglühten reinen Quarzsand, nachdem dessen Gewicht nebst dem des Tiegels genau bestimmt ist, tropft und dann wägt, durch mehrstündiges Trocknen bei 105° in bekannter Weise ermittelt. Gewichtsconstanz ist schon nach 1- bis 2stündigem Trocknen erreicht, wenn die Mischung mittelst eines mitgewogenen Glasstäbchens wiederholt umgerührt wird; die Wägungen werden dann unter Auflegen einer kleinen Glasscheibe mit Ausschnitt ausgeführt.

Die Summe der Zahlen für Proteïnsubstanz, Fett und Zucker giebt, verglichen mit der gefundenen Trockensubstanz, die Menge der Salze; da die Proteïnsubstanz bei dem angegebenen Verfahren aschefrei gefunden und berechnet wird, so darf die Differenz zwischen dieser Summe und der Trockensubstanz, obwohl sie alle Fehler der einzelnen Bestimmungen mit einschliesst, unbedenklich für den Gehalt der Milch an Aschenbestandtheilen in Rechnung gebracht werden. Um ihr den möglich höchsten Grad von Genauigkeit zu geben, würde es allerdings erforderlich sein, die im Glührückstande des Proteïnkupfers enthaltene Schwefelsäure zu bestimmen; die Milch enthält keine Schwefelsäure, es wird also das Gewicht des Rückstandes um den Betrag der aus den Eiweisssubstanzen

gebildeten Säure zu hoch, die Proteïnsubstanz dem entsprechend um eben so viel zu niedrig und die zuletzt sich ergebende Differenz — die Asche — um denselben Betrag zu hoch berechnet. Da 10 Grm. Milch im Mittel 0,34 Grm. Proteïnsubstanz mit einem Schwefelgehalt von 1 pCt., also 0,0034 Grm. Schwefel enthalten, welche beim Verbrennen 0,0085 Schwefelsäure hinterlassen, so ergiebt sich die Menge des Rückstandes um ca. 8 Mgrm. oder 0,08 pCt. zu hoch, die Proteïnsubstanz um 0,08 pCt. zu niedrig und die Asche um 0,08 pCt. zu hoch. Weil indessen ein Theil der Schwefelsäure bei zuletzt starkem Glühen des Rückstandes sich verflüchtigt, so kann die auf Bestimmung der zurückgebliebenen Schwefelsäure gegründete Correction nicht hinreichend genau sein, und entschädigt sie daher nicht für den damit verbundenen Zeitaufwand; dagegen wird hierdurch der Fehler in der Berechnung so wesentlich vermindert, dass ich von der Ausführung der Correction überhaupt absehen zu dürfen glaubte.

## Resultate der ausgeführten Untersuchungen.

Es sollen nun von den sehr zahlreichen Bestimmungen und Untersuchung vieler Milchproben zunächst diejenigen speciell angegeben werden, aus welchen sich die Anwendbarkeit der besprochenen Methode der Analyse zweifellos ergiebt; die älteren in den Jahren 1872—1873 angestellten Versuche bleiben, da sie nur zur vorläufigen Orientirung dienen sollten, unberücksichtigt.

I. Milch von Born in Fuchsberg (wurde zur speciellen Untersuchung zugesandt).

a) 20 Cc. = 20,6319 Grm. gaben mit 8 Cc. essigs. Kupfer Cu-Niederschlag 0,8705 Grm. mit 0,1782 Grm. Glührückstand = 0,6921 Proteïnsubstanzen oder 3,355 pCt.

b) 20 Cc. = 20,6192 Grm. gaben 0,5519 mit Essigsäure gefälltes Caseïn = 2,61 pCt.;
im Filtrate des Caseïns nach Abscheidung des Albumins: 0,962 Grm. Milchzucker = 4,51 pCt.

c) 10,179 Grm. gaben 1,4321 Grm. Trockensubstanz = 14,07 pCt. und 0,5968 Grm. Fett = 5,86 pCt.

Die Zusammensetzung ist demnach:

| | | |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 85,93 pCt. | |
| Proteïnstoffe | 3,35 „ | davon 2,61 pCt. Caseïn. |
| Fett | 5,78 „ | |
| Zucker | 4,51 „ | |
| Salze | 0,43 „ | |

## II. Milch aus der Holsteiner Meierei in Königsberg.

a) 20 Cc. = 20,6691 Grm. gaben mit 9 Cc. essigs. Cu 0,8885 Cu-Niederschlag = 4,298 pCt. mit 0,2148 Grm. Asche und 0,6737 Grm. Proteïnsubst. = 3,259 pCt.

b) 20 Cc. = 20,6919 Grm. gaben desgl. 0,8807 Cu-Niederschlag = 4,256 pCt. mit 0,213 Glührückstand und 0,6777 Proteïnsubst. = 3,275 pCt.

c) 20 Cc. = 20,7033 Grm. gaben nach der Methode von Hoppe-Seyler:

0,5255 Caseïn = 2,538 pCt. und
0,0845 Eiweiss = 0,408 „

d) 12,0861 Grm. gaben 1,3481 Trockensubst. = 11,161 pCt. und 0,3364 Grm. Fett = 2,783 pCt.

Die Zusammensetzung ist:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser | 88,839 pCt. | | |
| Proteïnsubstanzen | 3,267 „ | mit Caseïn 2,538 pCt.<br>„ Eiweiss 0,408 „ | |
| Fett | 2,783 „ | | |
| Zucker und Salze | 5,211 „ | | |
| | 100,000 | | |

## III. Milch von Maternhof.

a) 20 Cc. = 20,6156 Grm. gaben mit 9 Cc. essigs. Cu, 0,8374 Cu-Niederschlag = 4,062 pCt.

b) 20 Cc. = 20,654 Grm. gaben desgl. 0,8316 Cu-Niederschlag = 4,026 pCt. 0,661 Grm. Fett = 3,200 pCt.

c) 20 Cc. = 20,632 Grm. gaben desgl. 0,8309 Cu-Niederschlag = 4,027 pCt. mit 0,2116 Grm. Glührückstand und 0,6193 Grm. = 3,004 Proteïnsubstanzen.
Fett 0,6535 Grm. = 3,167 pCt.

d) 20 Cc. = 20,6211 Grm. gaben nach Hoppe-Seyler:

0,4826 Caseïn = 2,34 pCt. und
0,0822 Eiweiss = 0,399 „

e) 14,1711 Grm. gaben 1,5944 Trockensubst. = 11,251 pCt.

Die Zusammensetzung ist im Mittel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser | 88,749 pCt. | | |
| Proteïnstoffe | 3,004 „ | mit Caseïn 2,340 pCt.<br>„ Eiweiss 0,399 „ | |
| Fett | 3,183 „ | | |
| Zucker und Salze | 5,064 „ | | |

IV. Milch von einem Gute auf den Hufen bei Königsberg.

a) 20 Cc. = 20,6279 Grm. gaben mit 9 Cc. essigs. Cu 0,9939 Cu-Niederschlag = 4,552 pCt. mit 0,2325 Asche und 0,7065 Proteïnsubst. = 3,425 pCt.; Fett 0,6970 = 3,379 pCt.

b) 20 Cc. = 20,6366 Grm. gaben mit 9 Cc. essigs. Cu 0,9622 Cu-Niederschlag = 4,662 pCt. mit 0,2431 Glührückstand und 0,7191 Proteïnsubst. = 3,484 pCt.
Fett = 0,624 Grm. = 3,334 pCt.

c) 13,5215 Grm. gaben 1,5881 Grm. Trockensubst. = 11,745 pCt. und 0,4406 Grm. Fett = 3,258 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

| | |
|---|---|
| Wasser | 88,255 pCt. |
| Proteïnsubstanz | 3,455 „ |
| Fett | 3,324 „ |
| Zucker und Salze | 4,966 „ |

V. Milch von Molsehnen.

a) 20 Cc. = 20,5527 Grm. gaben mit 9 Cc. essigs. Cu 0,6922 Grm. Cu-Niederschlag mit 0,1938 Glührückstand und 0,4938 Proteïnsubst. = 2,424 pCt.
Fett = 0,5045 Grm. = 2,454 pCt.

b) 20 Cc. = 20,6035 Grm. gaben nach Hoppe-Seyler:

| | | |
|---|---|---|
| 0,4324 Grm. | Caseïn | = 2,099 pCt. |
| 0,0445 „ | Eiweiss | = 0,216 „ |
| 0,9480 „ | Milchzucker | = 4,552 „ |

c) 15,1603 Grm. gaben 1,5226 Grm. Trockensubst. = 10,04 pCt. und 0,371 Grm. Fett = 2,446 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser | 89,960 pCt. | |
| Proteïnsubstanzen | 2,424 „ | mit 2,099 Caseïn.<br>„ 0,216 Eiweiss. |
| Fett | 2,450 „ | |
| Zucker | 4,552 „ | |
| Salze | 0,614 „ | |

## VI. Von Molsehnen.

a) 20 Cc. = 20,577 Grm.; 9 Cc. essigs. Cu.
0,9340 Cu-Niederschlag mit 0,2271 Glührückst. und 0,7069 Proteïnsubstanz = 3,435 pCt.
Fett = 0,6089 = 2,959 pCt.
Zucker = 0,914 = 4,441 „

b) 20 Cc. = 20,6113 Grm., wie a; Cu-Niederschlag: 0,9196 mit 0,2236 Asche und 0,6960 = 3,376 pCt. Proteïnsubst.
Fett = 0,6147 = 2,982 pCt.
Zucker = 0,918 = 4,453 „

c) 20 Cc. = 20,5931 gaben nach Ausfällung von Caseïn u. Eiweiss 0,918 Milchzucker = 4,457 pCt.

d) 20 Cc. = 20,6311 gaben 2,3465 Grm. Trockensubst. = 11,34 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

| | |
|---|---|
| Wasser | 88,660 pCt. |
| Proteïnsubstanzen | 3,405 „ |
| Fett | 2,970 „ |
| Zucker | 4,450 „ |
| Salze | 0,515 „ |

## VII. Milch aus der Holsteiner Meierei in Königsberg.

a) 20 Cc. = 20,6032 Grm.; 9 Cc. essigs. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,8373 = 4,064 pCt. mit 0,2149 Glührückst. und 0,6224 Proteïnsubst. = 3,021.
Fett = 0,5267 Grm. = 2,556 pCt.
Zucker = 0,881 „ = 4,222 „

b) 10 Cc. = 10,3354 Grm.; 4,5 Cc. essigs. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,4190 = 4,054 pCt. mit 0,1075 Glührückst. und 0,3115 Proteïnsubst. = 3,014 pCt.
Fett = 0,2655 Grm. = 2,57 pCt.
Zucker = 0,~~452~~ 472 = 4,~~373~~ „ 542

c) 20 Cc. = 20,6244 Grm.; 8 Cc. essigs. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,809 Grm. = 3,922 pCt. mit 0,1881 Glührückst. und 0,6209 Proteïnsubst. = 3,010 pCt.
Fett = 0,5325 Grm. = 2,582 pCt.
Zucker = 0,~~877~~ 923 = 4,~~251~~ „ 429.

d) 10 Cc. = 10,3419 Grm.; 4 Cc. essigs. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,403 Grm. = 3,896 pCt. mit 0,0937 Glührückst. und 0,3093 Proteïnsubst. = 2,99 pCt.
Fett = 0,2733 Grm. = 2,642 pCt.
Zucker = 0,~~441~~ 461 = 4,~~298~~ „ 452.

e) 2,4531 Grm. gaben 0,2691 Trockensubst. = 10,86 pCt.

f) 23,6063 Grm. gaben Fett, nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler bestimmt: 0,5739 = 2,47 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

| | |
|---|---|
| Wasser | 89,140 pCt. |
| Proteïnsubstanzen | 3,015 „ |
| Fett | 2,587 „ |
| Zucker | 4,494 „ |
| Salze | 0,764 „ |

VIII. Milch von Langendorf:

a) 20 Cc. = 20,5894 Grm.; 10 Cc. schwefels. Cu. Cu-Niederschlag = 0,9114 Grm. = 4,426 pCt. mit 0,2412 Glührückstand und 0,6702 Proteïnsubst. = 3,254 pCt.
Zucker: 0,931 Grm. = 4,521 pCt.

b) 20 Cc. = 20,5972 Grm.; 10 Cc. schwefels. Cu. Cu-Niederschlag 0,9284 Grm. = 4,507 pCt. mit 0,251 Glührückst. und 0,6774 Grm. Proteïnsubst. = 3,288 pCt.
Zucker = 0,914 Grm. = 4,437 pCt.

c) 20 Cc. = 20,6264 Grm.; 9 Cc. essigs. Cu.
Fett = 0,6887 Grm. = 3,338 pCt.
Zucker = 0,940 „ = 4,557 „

d) 20 Cc. = 20,588 Grm. gaben nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler:

| | | |
|---|---|---|
| Caseïn | 0,5033 Grm. | = 2,444 pCt. |
| Eiweiss | 0,0830 „ | = 0,403 „ |
| Zucker (nach Fehling) | 0,939 „ | = 4,560 „ |

e) 2,3934 Grm. gaben 0,2787 Trockensubst. = 11,644 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser | 88,356 pCt. | |
| Proteïnsubstanzen | 3,271 „ | mit Caseïn 2,444. „ Eiweiss 0,403. |
| Fett | 3,338 „ | |
| Zucker | 4,546 „ | |
| Salze | 0,489 „ | |

IX. Milch vom Gute Kalthof bei Königsberg.

a) 20 Cc. = 20,4905 Grm.; 10 Cc. schwefels. Cu.
Zucker = 0,920 Grm. = 4,782 pCt.

b) 20 Cc. = 20,5445 Grm.; wie a.
Cu-Niederschlag = 0,9525 Grm. = 4,636 pCt. mit 0,2586 Glührückstand und 0,06939 Proteïnsubst. = 3,379 pCt.
Fett = 0,6292 Grm. = 3,062 pCt.
Zucker = 0,974 „ = 4,740 „

c) 20 Cc. = 20,5712 Grm. gaben nach Fällung von Caseïn und Eiweiss:
Zucker = 0,979 Grm. = 4,759 pCt.

d) 3,0683 Grm. gaben 0,358 Grm. Trockensubstanz = 11,683 pCt.

Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasser | 88,317 pCt. |
| Proteïnsubstanzen | 3,379 „ |
| Fett | 3,062 „ |
| Zucker | 4,750 „ |
| Salze | 0,492 „ |

X. Milch aus der Holsteiner Meierei; Analyse von Herrn Settegast, Assistent.

a) 10 Cc. = 10,4247 Grm.; 5 Cc. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,4901 Grm. = 4,701 pCt. mit 0,1169 Glührückstand und 0,3732 Proteïnsubst. = 3,58 pCt.
Fett = 0,3421 Grm. = 3,28 pCt.

b) 20 Cc. = 20,576 Grm.; 10 Cc. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,9704 Grm. = 4,76 pCt. mit 0,225 Glührückstand und 0,7454 Grm. Proteïnsubst. = 3,62 pCt.
Fett = 0,6797 Grm. = 3,30 pCt.

c) 20 Cc. = 20,5083 Grm.; 9 Cc. essigs. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,9208 Grm. = 4,491 pCt. mit 0,1834 Glührückstand und 0,7374 Proteïnsubst. = 3,69 pCt.
Fett = 0,6737 Grm. = 3,28 pCt.

d) 10,8729 Grm. gaben nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler:

| | | |
|---|---|---|
| Caseïn | 0,2686 Grm. | = 2,59 pCt. |
| Eiweiss | 0,0232 „ | = 0,22 „ |
| Zucker (nach Fehling) | 0,4760 „ | = 4,58 „ |

e) 13,4278 Grm. gaben Fett 0,429 Grm. = 3,11 pCt.

f) 2,0868 Grm. gaben Trockensubst. 0,2552 Grm. = 12,22 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

| | | |
|---|---|---|
| Wasser | 87,78 pCt. | |
| Proteïnsubstanzen | 3,63 „ | { mit Caseïn 2,59. „ Eiweiss 0,22. |
| Fett | 3,29 „ | |
| Zucker | 4,58 „ | |
| Salze | 0,72 „ | |

XI. Milch aus der Holsteiner Meierei; von Settegast analysirt.

a) 10,209 Grm.; 5 Cc. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag 0,4485 Grm. = 4,38 pCt. mit 0,1149 Glührückstand und 0,3336 Proteïnsubst. = 3,26 pCt.
Fett = 0,3882 Grm. = 3,80 pCt.

b) 20,9073 Grm.; 10 Cc. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,9117 Grm. = 4,36 pCt. mit 0,2313 Glührückstand und 0,6804 Proteïnsubst. = 3,28 pCt.
Fett = 0,8037 Grm. = 3,84 pCt.

c) 16,1029 Grm. gaben 0,5881 Grm. Fett = 3,64 pCt.
d) 2,8675 Grm. gaben 0,3594 Grm. Trockensubst. = 12,53 pCt.

Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasser | 87,47 pCt. |
| Proteïnsubstanzen | 3,27 „ |
| Fett | 3,78 „ |
| Zucker und Salze | 5,48 „ |

XII. Abendmilch, und XIII. Morgenmilch, von ebendaher und von mir genau nach der angegebenen Methode analysirt: Zucker im Filtrat des Kupferniederschlags und Fett aus demselben Niederschlage extrahirt, zeigten die Zusammensetzung:

| | XII. | XIII. |
|---|---|---|
| Wasser | 88,080 pCt. | 88,750 pCt. |
| Proteïnsubstanzen | 3,274 „ | 3,109 „ |
| Fett | 3,318 „ | 2,862 „ |
| Zucker | 4,697 „ | 4,777 „ |
| Salze | 0,631 „ | 0,502 „ |

Die Resultate einer grösseren Anzahl älterer, in den Jahren 1874—1875 ausgeführten Untersuchungen, bei welchen nur die Gesammtmenge an Proteïnsubstanzen, meist auch die Menge des durch Essigsäure fällbaren Caseïns und der Gehalt an Trockensubstanz und Wasser bestimmt wurden, stelle ich der besseren Uebersicht halber tabellarisch zusammen. Hierbei sei bemerkt, dass zur Fällung des Caseïns aus 20 Cc. Milch 7—9 Cc. Essigsäure, die im Liter 10 Grm. $C_2H_4O_2$ enthielt, erforderlich waren; auf 100 Cc. Milch also 0,350—0,450 $C_2H_4O_2$.

Die Reihen bedeuten:

a. Menge der Milch in Grm.
b. Menge der Kupferlösung, immer essigs. Cu.
c. Kupferniederschlag in pCt. der Milch.
d. Menge des Glührückstandes in pCt. der Milch.
e. Menge der Proteïnsubstanzen darin in pCt. der Milch.
f. Menge des Caseïns in pCt. der Milch.
g. Gehalt der Milch an Trockensubstanz.
h. Gehalt der Milch an Wasser.

Die Milch wurde stets ans der Holsteiner Meierei in Königsberg bezogen.

| No. | a. Grm. | b. Cc. | c. % | d. % | e. % | f. % | g. % | h. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XIV. | 51,4923 | 20,0 | 4,045 | 0,894 | 3,151 | — | — | — |
| | 12,5658 | 5,0 | 4,071 | 1,021 | 3,050 | — | — | — |
| XV. | 27,9193 | 8,0 | 4,080 | 0,889 | 3,191 | — | 11,850 | 88,150 |
| | 26,7885 | 8,0 | 4,009 | 0,834 | 3,175 | — | | |
| XVI. | 2,9946 | — | — | — | — | — | 10,990 | 89,010 |
| | 50,0460 | — | — | — | — | 2,501 | — | — |
| | 50,0866 | 13,6 | 3,540 | 0,794 | 2,746 | — | — | — |
| XVII. | 3,5656 | — | — | — | — | — | 10,970 | 89,030 |
| | 50,2018 | — | — | — | — | 2,498 | — | — |
| | 50,1048 | 20,0 | 3,893 | 0,895 | 3,008 | — | — | — |
| | 50,1120 | 20,0 | 3,937 | 0,905 | 3,032 | — | — | — |
| XVIII. | 3,0602 | — | — | — | — | — | 11,070 | 88,930 |
| | 50,0992 | — | — | — | — | 2,429 | — | — |
| | 50,1360 | 21,3 | 3,988 | 0,970 | 3,018 | — | — | — |
| XIX. | 2,0321 | — | — | — | — | — | 11,097 | 88,903 |
| | 50,0758 | — | — | — | — | 2,419 | — | — |
| | 51,0922 | 20,5 | 4,143 | 1,080 | 3,060 | — | — | — |
| | 50,2770 | 20,0 | 4,142 | 1,067 | 3,075 | — | — | — |
| XX. | 3,0282 | — | — | — | — | — | 11,520 | 88,480 |
| | 50,9174 | — | — | — | — | 2,150 | — | — |
| | 50,6570 | 20,0 | 3,814 | 1,071 | 2,797 | — | — | — |
| | 20,3530 | 8,0 | 3,772 | 1,024 | 2,748 | — | — | — |
| XXI. | 2,0696 | — | — | — | — | — | 11,620 | 88,380 |
| | 20,5991 | 8,0 | 4,144 | 1,002 | 3,142 | — | — | — |
| | 20,5924 | 10,0 | 4,253 | 1,129 | 3,124 | — | — | — |
| | 20,5942 | — | — | — | — | 2,586 | — | — |

Ich darf hier noch einiger Versuche gedenken, die nach Ausfällung des Caseïns mit Essigsäure in der Lösung verbliebenen Proteïnsubstanzen dadurch vollständig zu fällen, dass ich die Lösung unter Zusatz einiger (5—6) Cubikcentimeter Kupferlösung zum Kochen erhitzte und den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag wog, glühte und den Glühverlust als Proteïnsubstanz berechnete. Die Summe der Zahlen für Caseïn und der, wie angegeben, ermittelten Proteïnsubstanz stimmten mit den nach dem anderen Verfahren erhaltenen gut überein. So wurden erhalten in

| | Caseïn. | | Alumin etc. | | | Gesammtmenge der Proteïnsubst. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| XIX. | 2,419 | + | 0,665 | = | 3,084 | 3,070 |
| XX. | 2,150 | + | 0,650 | = | 2,800 | 2,778 |
| XXI. | 2,586 | + | 0,569 | = | 3,155 | 3,133 |

Da diese Bestimmung dem anderen Verfahren gegenüber jedoch keine besonderen Vortheile bietet, so begnügte ich mich, die Möglichkeit, mittelst derselben hinlänglich befriedigende Resultate zu erzielen, zu constatiren.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen ergiebt sich:

1) dass die Fällungen mittelst Kupfersalz bei verschiedenen Portionen derselben Milch übereinstimmende Resultate in Bezug auf die Gesammtmenge der Eiweisskörper ergeben; die Abweichungen der einzelnen Resultate von einander sind wenigstens nicht so gross, dass sie zu irgend welchen Bedenken über die Zuverlässigkeit der Methode Anlass geben können.
2) Die Bestimmungen des Fettes aus dem Kupferniederschlage sind vollkommen genau, wenigstens eben so genau, als die nach anderen Methoden ausgeführten.
3) Milchzucker kann in den Filtraten der Kupferniederschläge sicher und zuverlässig bestimmt werden; es zeigen die mitgetheilten Bestimmungen keinen wesentlichen Unterschied gegen die nach anderen Methoden.
4) Die Gehalte der Milch an Proteïnsubstanzen werden beträchtlich höher gefunden, als nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler, und stimmt dieses Resultat mit dem überein, das Liebermann bei Anwendung des Gerbsäure-Verfahrens erhalten hat. Ich stelle die betreffenden Werthe noch übersichtlich zusammen.

| | Gesammtmenge n. Ritthausen. | Caseïn u. Eiweiss n. Hoppe-Seyler. | Differenz. |
|---|---|---|---|
| Milch II. | 3,267 | 2,946 | — 0,321 |
| „ III. | 3,004 | 2,739 | — 0,265 |
| „ V. | 2,424 | 2,315 | — 0,109 |
| „ VIII. | 3,271 | 2,847 | — 0,424 |
| „ X. | 3,630 | 2,810 | — 0,820 |

Zusammensetzung der Kupferniederschläge.

Es schien mir unabweislich, die Reinheit dieser Niederschläge nach sorgsamer Auswaschung mit Wasser und Aether auch in der Art zu prüfen, dass der Stickstoffgehalt bestimmt und daraus unter Berücksichtigung des Gehaltes an Kupferoxyd und Asche der Stickstoffgehalt der Proteïnsubstanz oder diese selbst berechnet wurde.

Bisher wandte ich zu diesen Bestimmungen nur die Varrentrapp-Will'sche Methode an, die früher bei der Analyse der verschiedensten Kupferverbindungen immer gute Resultate geliefert hatte; die Menge des Stickstoffs wurde theils nach dem Titrirverfahren, theils durch Wägung des Platinsalmiaks oder Platins ermittelt. Die Substanz lässt sich ohne Mühe in kürzester Zeit zum feinsten Pulver zerreiben und bei 125° schnell von der beim Reiben absorbirten Feuchtigkeit befreien.

Es sind aber nur zum Theil Resultate erlangt worden, welche dem vorausgesetzten Stickstoffgehalt des in den gefällten Niederschlägen enthaltenen Gemisches von Proteïnsubstanzen entsprachen. Diese Resultate sind folgende:

| No. der Milch. | Gehalt des Kupferniederschlags an Proteïnsubst. | CuO u. Asche. | Stickstoff. | Gehalt der Proteïnsubst. an Stickstoff. |
|---|---|---|---|---|
| | % | % | % | % |
| XV. | a. 78,21 | 21,79 | 12,410 | 15,86 |
| | b. 79,19 | 20,81 | 12,050 | 15,22 |
| XVI. | 77,55 | 22,45 | 1. 11,870 | 15,31 |
| | | | 2. 12,064 | 15,55 |
| | | | 3. 12,020 | 15,50 |
| XVII. | a. 77,00 | 23,00 | 11,550 | 15,00 |
| | b. 77,00 | 23,00 | 1. 12,220 | 15,87 |
| | | | 2. 12,000 | 15,58 |
| | | | 3. 12,080 | 15,69 |
| XVIII. | 75,68 | 24,32 | 1. 11,360 | 15,01 |
| | | | 2. 11,320 | 14,94 |
| XX. a u. b. | 73,22 | 26,78 | 10,770 | 14,71 |

Ferner wurden Niederschläge dargestellt:

1) aus 200 Cc. Milch und 180 Cc. essigs. Cu,
2) „ 180 „ „ „ 90 „ schwefels. Cu,

und darin gefunden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1) | 66,830 | 33,170 | 10,08 | 15,09 |
| 2) | 71,499 | 28,501 | 10,89 | 15,37 |

Den Gehalt des Caseïns an Stickstoff zu 15,7 pCt., des Albumins zu 15,5 pCt. und des sogenannten Lactoproteïns (nach Millon und Commaille $C_{18}H_{31}N_5O_9$)[1] zu 15,18 pCt. oder nach Liebermann (a. a. O.), welcher die durch Essigsäure und Kochen nicht ausfällbare Substanz durch Gerbsäure abschied und die Zusammensetzung C = 52,94; H = 6,71; N = 14,40 fand, zu 14,4 pCt. angenommen, würde sich für das Gemisch nach dem ungefähren Mengenverhältniss in der Milch ein Stickstoffgehalt von 15,4—15,6 pCt. berechnen, mit welcher Zahl zwar verschiedene der gefundenen Zahlen nahe übereinstimmen, einige aber mehr oder weniger abweichen, meist sich niedriger stellen als dies Mittel.

Da nun die quantitativen Bestimmungen für Milchzucker in den Filtraten und Fett in den Niederschlägen durchaus befriedigende Resultate geliefert haben, so können die Minderwerthe nicht durch das Vorhandensein von Resten an diesen Körpern erklärt, sondern muss der Grund hierzu darin gesucht werden, dass namentlich die kupferoxydreicheren Niederschläge sich nach dieser Methode nicht analysiren lassen, weil Kupferoxyd einen grösseren oder geringeren Theil des Ammoniaks zersetzt und die Entwicklung freien Stickstoffgases zur Folge haben muss; die Resultate werden demgemäss ungenau und schwankend, so dass man es fast Zufall nennen darf, wenn eins derselben richtig oder nahezu richtig erscheint. Man kann dem schädlichen Einflusse des Kupferoxyds allerdings einigermaassen oder auch vollständig begegnen, wenn die Substanz als möglichst feines Pulver, das die möglichst grösste Vertheilung im Natronkalk sichert, angewendet und die Verbrennung bei der möglich niedrigsten, allmäh-

[1] Chem. Centralbl. 1865, S. 428.

lich gesteigerten Temperatur, so dass das Kupferoxyd erst zuletzt in schwaches Glühen kommt, ausgeführt wird; doch auch in diesem Falle vermag man die Methode bisweilen nicht vollständig zu beherrschen. Es würde demnach nur die Dumas'sche Stickstoffbestimmung sicher zuverlässige Resultate geben können.

Obwohl ich bereits früher bei den in Gemeinschaft mit Dr. Pott ausgeführten Analysen von Kupferverbindungen des Milch-Caseïns, aus einem und demselben Caseïnpräparat dargestellt, trotzdem die Kupferoxydgehalte nur 13—18 pCt. betrugen, ein beträchtliches Schwanken der Bestimmungen nach der Natronkalkmethode beobachtete, so dass eine Uebereinstimmung bei verschiedenen Analysen derselben Verbindung selten nur erreicht wurde, so kann ich doch auch jetzt, weil näher liegende Gründe zur Erklärung zu niedriger Zahlenwerthe vorliegen, noch nicht die Ueberzeugung gewinnen, dass die Unsicherheit der Methode auf unvollständiger Verbrennung des Caseïns durch Natronkalk oder auf der Bildung anderer, vom Ammoniak verschiedener stickstoffhaltiger Produkte beruhe.

Der Glührückstand der Kupferniederschläge enthält neben dem aus der angewandten Kupferlösung stammenden Kupferoxyd stets eine gewisse Menge Aschenbestandtheile der Milch, namentlich Phosphorsäure oder Phosphate; da aber bei Anwendung gleicher Mengen Kupferlösung für verschiedene Milchsorten mehr oder weniger Phosphorsäure gefällt wird, so ist auch die Menge der in der Fällung enthaltenen Aschenbestandtheile sehr verschieden, und kann aus diesem Grunde eine constante oder mittlere Zahl dafür nicht eingeführt werden, um direct aus dem Gewicht des Kupferniederschlags unter Abzug von Kupferoxyd und Asche die Proteïnstoffe zu berechnen und die Verbrennung zu umgehen. Es wird genügen, einige Zahlen anzuführen:

| | Angewandt CuO. | Glührückstand. | Darin Asche. | Milch. |
|---|---|---|---|---|
| | Grm. | Grm. | Grm. | Cc. |
| I. | 0,1579 | 0,1782 | 0,0203 | 20 |
| II. | 0,1791 | 0,2148 | 0,0357 | 20 |
| III. | 0,1791 | 0,2116 | 0,0325 | 20 |
| IV. | 0,1791 | 0,2325 | 0,0534 | 20 |

| | Angewandt CuO. Grm. | Glührückstand. Grm. | Darin Asche. Grm. | Milch. Cc. |
|---|---|---|---|---|
| VIII. | 0,2000 | 0,2412 | 0,0412 | 20 |
| X. | 0,1000 | 0,1169 | 0,0117 | 10 |
| | 0,2000 | 0,2250 | 0,0250 | 20 |
| V. | 0,1791 | 0,1938 | 0,0147 | 20 |
| VI. | 0,1791 | 0,2271 | 0,0480 | 20 |
| VII. | 0,1791 | 0,2149 | 0,0358 | 20 |
| | 0,0895 | 0,1075 | 0,0180 | 10 |
| | 0,1579 | 0,1881 | 0,0302 | 20 |
| | 0,07895 | 0,0937 | 0,01475 | 10 |
| XI. | 0,1000 | 0,1149 | 0,0149 | 10 |
| | 0,2000 | 0,2313 | 0,0231 | 20 |

Als Mittelzahl ergiebt sich für 10 Cc. Milch nach den Berechnungen bei 20 Cc. Milch 0,0172 Grm. bei 10 Cc. 0,0146 Grm., im Durchschnitt 0,016 Grm. Unter Anwendung dieser Zahl zur Correction würden sich allerdings Resultate ergeben, die mit denen nach der Verbrennungsmethode erhaltenen nahe übereinstimmen.

In allen Fällen erhält man Zahlen für völlig reine, aschefreie Proteïnsubstanz, während die Niederschläge nach anderen Methoden, z. B. nach der von Hoppe-Seyler, stets aschehaltig sind und so berechnet werden; in Caseïn, mit Essigsäure gefällt, fand ich bei einer Bestimmung 1,332 pCt. Asche.

## Ueber das Vorkommen eines vom Milchzucker verschiedenen Kohlenhydrats in der Milch.

Bei Gewinnung des in den Kupferniederschlägen enthaltenen Fettes zur quantitativen Bestimmung, zu welchem Zweck der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag erst mit absolutem Alkohol entwässert und danach mit Aether extrahirt wird, zeigt sich die ablaufende alkoholische Flüssigkeit von aufgenommenem Fett stets getrübt; es scheint aber noch eine geringe Menge eines anderen Körpers darin enthalten zu sein; denn die gesammten alkoholischen und ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Abdestilliren von Aether und Alkohol und Trocknen des Rückstandes bei 100° meist eine Masse, die sich in Aether nicht vollkommen löst. Bei der Behandlung mit Aether verbleibt

vielmehr eine flockige oder zu durchsichtigen, bräunlichen Tröpfchen erstarrte Substanz, welche, sich rasch zu Boden senkend, leicht mit Aether rein gewaschen und frei von Fett erhalten werden kann. Die Menge ist gering, so dass sie das Resultat der Fettbestimmung nicht wesentlich alteriren. Ich erhielt jedoch so viel, dass ich im Allgemeinen wenigstens die Natur der Substanz mittelst einiger Reactionen untersuchen konnte.

Sie löst sich in wenig Wasser leicht auf; die Lösung giebt mit einer geringen Menge Kupferlösung und Kali die bekannte blaue Flüssigkeit und bei längerem Kochen eine geringe Reduction von Kupferoxydul; wird sie zuvor mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt schon bei geringem Erwärmen eine beträchtliche Reduction ein; beim Kochen mit Wismuthnitrat und Kali wurde niemals Reduction durch Graufärbung beobachtet, und zeigte die Farbe des Wismuthoxyds nicht die geringste Veränderung.

Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung Flocken, während ein Theil der Substanz gelöst zu bleiben scheint. Beim Verdunsten in der Wärme bleibt ein gummiartiger klebriger Rückstand, ebenso beim Verdunsten über Schwefelsäure oder an der Luft, wobei sich jedoch auch körnige, nicht krystallinische Gebilde abscheiden.

Diese Reactionen beweisen, dass die Substanz nicht identisch ist mit Milchzucker und nicht für solchen angesehen werden kann, obwohl ich sie anfänglich dafür gehalten habe.

Der Geringfügigkeit des Materials wegen war es leider nicht möglich, weitere Untersuchungen auszuführen, die Eigenschaften und die Natur der Materie, die mehr Aehnlichkeit mit dem Dextrin, als mit dem Milchzucker hat, genauer festzustellen.

Agriculturchemisches Laboratorium der Universität Königsberg.

# Neue Apparate;

von

Dr. E. Drechsel.

(Mit einer Figurentafel.)

1) Extractionsapparat. Derselbe (s. Tafel II, Fig. 1) besteht aus drei Theilen: dem Siedegefäss A, dem Trichter B und dem Aufsatz C, welcher letztere das Ganze mit einem gewöhnlichen Rückflusskühler verbindet. Das Siedegefäss ist eine gewöhnliche Kochflasche mit seitlich angesetztem weitem Glasrohr a; der Trichter B ist etwas kleiner als A, hat einen Hals von etwa 20—25 Mm. lichter Weite und ein ebenfalls ziemlich weites, unten schräg abgeschnittenes Ablaufrohr. C besteht aus einem weiten Rohr r, in welches das Rohr eines Kühlers bequem mittelst eines Korkes eingesetzt werden kann; hinten ist r zu einer Art Kugel erweitert, welche, wie aus der Figur ersichtlich, mit zwei Röhrenansätzen b und c versehen ist, von demselben Kaliber wie a. Soll der Apparat gebraucht werden, so bringt man die zerkleinerte auszuziehende Substanz auf ein trocknes Faltenfilter in B; das Filter hat zweckmässig doppelt so viel Falten wie gewöhnlich, damit es sich möglichst ausbreiten kann; den Boden desselben kann man flach lassen. Hierauf giesst man in A die Flüssigkeit, mittelst welcher extrahirt werden soll, also Aether, Chloroform, Benzol etc., und setzt B auf A und C auf B mittelst guter Korkstopfen in der Weise, dass sich die Enden von a und b genau gegenüber stehen und einander gerade berühren. Diese Bedingung ist leicht zu erfüllen, wenn man die Durchbohrungen der Korke für e und das Rohr von B etwas excentrisch anbringt, alsdann ist durch einfaches Drehen dieser Theile bald diejenige Stellung herauszufinden, bei welcher a und b sich genau decken. Diese letzteren endlich verbindet man zweckmässig in der Art, dass man einen durchbohrten guten Kork über die Verbindungsstelle schiebt; Kautschukschlauch ist weniger zu empfehlen, da dieser in der Regel

Bei **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig erschienen ferner:

**Bering** (H.), **Kurze Anleitung zur Ausführung maassanalytischer Untersuchungen** für Fabrikanten, Berg- und Hüttenmänner, Chemiker, Metallurgen, Münzbeamte, Agronomen, Aerzte, Pharmaceuten u. s. w. bearbeitet. Nebst Tabellen und 21 in den Text gedruckten Holzschnitten. 8. geh. 2 M.

**Drechsel** (E.), **Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen.** 8. geh. . . . . 1 M. 50 Pf.

**Erdmann** (O. L.), **Lehrbuch der Chemie.** 4te völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. geh. . . . . 6 M. 60 Pf.

——— **Ueber das Studium der Chemie.** 8. . . . . 1 M.

**Fleischer** (E.), **Die Titrirmethode als selbstständige quantitative Analyse.** 2te vermehrte und verbesserte Auflage. In 8. geh. . . . 7 M. 50 Pf.

**Haidinger** (W.), **Anfangsgründe der Mineralogie.** Zum Gebrauche bei Vorlesungen. Nebst 15 Kupfertafeln. gr. 8. . . . . 6 M. 90 Pf.

**Kolbe** (H.), **Erprobte Laboratoriums-Einrichtungen.** Mit 1 Steindrucktafel. 1871. gr. 8. geh. . . . . 60 Pf.

——— **Moden der modernen Chemie.** 1871. gr. 8. geh. . . 50 Pf.

**Marchand** (R. F.), **Chemische Tafeln zur Berechnung der Analysen.** Nach den neuesten Bestimmungen entworfen. gr. 8. geh. 2 M. 40 Pf.
[Aus dem Journal für praktische Chemie Bd. XXXIX besonders abgedruckt.]

**Müller** (C. G.), **Die trockene Destillation** und die hauptsächlichsten auf ihr beruhenden Industriezweige. gr. 8. geh. . . . . 2 M. 25 Pf.

**Naumann** (C. F.), **Grundriss der Krystallographie.** Mit 3 Kupfertafeln. gr. 8. . . . . 6 M.

**Poggendorff** (J. C.), **Biographisch-literarisches Handwörterbuch** zur Geschichte der exacten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern und Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen u. s. w. aller Völker und Zeiten. 2 Bände. Lexikonformat. geh. . . . . 40 M.

**Reichenbach** (K.), **Beiträge zur näheren Kenntniss der trockenen Destillation.** Das Kapnomor. gr. 8. geh. . . . . 45 Pf.

——— **Das Kreosot** in chemischer, physikalischer und medicinischer Beziehung. 2te mit Nachträgen und Zusätzen von Schweigger-Seidel vermehrte Ausgabe. gr. 8. geh. . . . . 6 M.

**Rose** (H.), **Handbuch der analytischen Chemie.** 6te Auflage. Nach dem Tode des Verfassers vollendet von R. Finkener.

**I. Band:** Qualitative Analyse. **II. Band:** Quantitative Analyse. zus. 21 M.

**Volhard** (J.), **Die Begründung der Chemie durch Lavoisier.** 1870. gr. 8. geh. . . . . 1 M.

**Wolf** (E. Th.), **Chemische Forschungen auf dem Gebiete der Agricultur** und Pflanzenphysiologie. Ein Supplementband für die Lehrbücher der Agriculturchemie, physiologischen Chemie und der rationellen Landwirthschaft. Mit sorgfältiger Benutzung der Original-Abhandlungen und Schriften ausgearbeitet. gr. 8. geh. . . . . 7 M. 50 Pf.

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Separat-Abdruck aus:

**Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen.**

Organ für naturwiſſenſchaftliche Forſchungen auf dem Gebiete der Landwirthſchaft. Unter Mitwirkung ſämmtlicher Deutſchen Verſuchs-Stationen herausgegeben von Dr. *Friedrich Nobbe*, Profeſſor an der Kgl. Akademie und Vorſtand der phyſiologiſchen Verſuchs- und Samencontrol-Station zu Tharand.

XX. Band, 1877. 6 Hefte mit in Summa 30 Bog. gr. 8. Preis pro Band 12 Mark. Zu beziehen durch jede Buchhandlung und Poſtanſtalt.

Verlag von WIEGANDT, HEMPEL & PAREY in Berlin.

# Mittheilungen aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Königsberg i. P.

Von

H. Ritthausen.

## I. Ueber die Einwirkung freier Phosphorsäure auf kohlensauren Kalk.

Bereits im Jahre 1875 berichtete ich in der land- und forstwirthschaftlichen Zeitung für das nordöstliche Deutschland (1875, Nr. 22, S. 161) über einige Versuche bezüglich des Verhaltens von Phosphorsäurelösungen zu Mergeln, welche wesentlich aus kohlensaurem Kalk bestehen und reinem gefälltem kohlensaurem Kalk, sowie der Verbindungen, die dabei gebildet werden. Da in dieser Mittheilung, dem Standpunkt des Blattes, in welchem sie erschien, angemessen, nähere Angaben über die einzelnen Resultate nicht gemacht worden sind, so will ich jetzt, da die beabsichtigte Fortsetzung der Versuche bis jetzt nicht zur Ausführung kam, diese hier nachstehend mittheilen.

Einige Versuche, zu denen gelegentlich der Analyse von Superphosphaten erhaltene Phosphorsäurelösungen angewendet wurden, hatten gezeigt, dass diese fein zertheilten und gefällten kohlensauren Kalk sehr bald unter anhaltender schwacher $CO_2$-Entwicklung zersetzen, wobei sich unter allmähligem Verschwinden der Phosphorsäure bis auf einen geringen Rest Massen von kleinen Krystallen bilden und die Gefässwände bei ruhigem Ver-

laufe der Reaction meist mit schönen, wasserhellen und farblosen, gut ausgebildeten Krystallen bekleiden.

Es kam nun zunächst darauf an, zu bestimmen, ein wie grosser Antheil der angewandten Phosphorsäure gebunden, und annähernd zu ermitteln, in wie viel Zeit die Reaction bis zum Verschwinden des grössten Theils der Phosphorsäure beendet wird. —

A. Versuche mit gefälltem, fein zertheiltem, kohlensaurem Kalk.

1. Angewendet wurde eine Phosphorsäurelösung aus Knochenkohlensuperphosphat mit 16,64 pCt. löslicher Säure, welche, von 20 Grm. bereitet, im Liter 3,328 Grm. Säure (berechnet) enthielt:

a) 250 Cc. Lösung mit 0,832 Grm. Phosphorsäure (berechnet) und 1,172 Grm. $CaCO_3$.

Am 8. April (1875); die Einwirkung begann sofort; schon am folgenden Tage zeigten sich reichliche Mengen Krystalle, dann fortdauernd schwache $CO_2$-Entwicklung bis zum 13. April. Die unlösliche Masse bestand fast nur aus kleinen Krystallen. Am 14. wurde abfiltrirt.

Die Lösung eingedampft und hiernach unter Zusatz einiger Tropfen $ClH_3$-Säure zu 100 Cc. gelöst, gab in $\frac{1}{2} = 0{,}0403$ phosphors. Magnesia $= 0{,}0258$ Phosphorsäure oder 0,0516 Grm. im Gesammtfiltrat.

Der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei sich nur geringe Mengen von $CO_2$ entwickelten, gab in $\frac{1}{5}$ der zu 250 Cc. verdünnten Lösung:

0,0082 phosphors. Eisen = 0,01924 Grm. $P_2O_5$ im Gesammt-Rückstande,
0,3452 phosphors. Magnesia = 0,785 $P_2O_5$ desgl.,
in Sa. 0,8042 $P_2O_5$ im Gesammt-Rückstande.

Von der angewandten Phosphorsäure 0,832 Grm. waren also in der Zeit von 5—6 Tagen 0,8234 in die schwerlösliche Verbindung des Di-Calciumphosphats, welches in diesem Falle allein sich bilden konnte, übergegangen.

b) 250 Cc. Lösung und 2 Grm. $CaCO_3$. —

Am 8. April; wie bei a); am folgenden Tage schon reichliche Mengen Krystalle, deren Masse bei schwacher $CO_2$-Ent-

wicklung fortdauernd rasch zunahm; am 13. April keine sichtbare $CO_2$-Entwicklung mehr. Die Mischung war oft umgeschüttelt worden. Am 14. April wurde die Lösung filtrirt und diese, sowie der Rückstand analysirt; letzterer enthielt neben einer Masse von Krystallen noch beträchtliche Quantitäten unkrystallinischen kohlens. Kalk.

Aus der Lösung, in der Weise wie bei a), erhalten: $\frac{1}{2} = 0{,}0074$ phosphors. Magnesia $= 0{,}0047$ Phosphorsäure, entsprechend 0,0094 der Gesammt-Lösung.

Der Rückstand, beim Lösen in verdünnter Salzsäure reichlich $CO_2$ entwickelnd, gab in $\frac{1}{5}$ der Lösung:

0,012 Eisenphosphat = 0,0282 Phosphorsäure im Gesammt-Rückstande.

0,2555 Magnesiumphosphat = 0,8176 $P_2O_5$ im Gesammt-Rückstande.

In der unlöslichen Substanz wurden mithin 0,8458 Grm. $P_2O_5$ gefunden, während sie nach der Berechnung 0,832 Grm. enthalten sollte.

Trotz des Ueberschusses an kohlens. Kalk war auch in diesem Falle nur Di-Calciumphospat entstanden.

Nachdem durch diese Bestimmungen erwiesen war, dass die Phosphorsäure in verhältnissmässig kurzer Zeit beinahe vollständig gebunden und in schwerlösliches Calciumphosphat übergeführt wird, musste noch durch die vollständige Analyse eines derartigen Präparates mit Bestimmung aller Bestandtheile dargethan werden, dass nur Di-Calciumphosphat, dagegen kein Tri-Calciumphosphat entsteht.

Versuch 3. 650 Cc. Phosphorsäurelösung, 2,5766 Grm. Phosphorsäure enthaltend, bereitet aus Mejillones-G.-Superphosphat, wurden mit 6 Grm. desselben kohlensauren Kalks vermischt, der Versuch am 19. April begonnen.

Die Zersetzung begann nach gutem Durchschütteln, das in den nächsten Tagen oft wiederholt wurde, sofort; am folgenden Tage reichliche Mengen Krystalle; am 23. April hörte die $CO_2$-Entwicklung beinahe gänzlich auf; am 28. April wurde die ungelöste, krystallreiche Substanz abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Die Resultate der Analyse des fein zerriebenen und sorgfältig gemischten Materials sind nun folgende:

a) Wasserbestimmung.

1,0588 Grm. gab bei schwachem Glühen Gewichtsverlust 0,2212 = 20,89 pCt.

b) $CO_2$-Bestimmung.

0,8708 gaben 0,1001 Grm. $CO_2$ = 11,49 pCt.
1,3315 „ 0,1554 „ „ = 11,64 „

c) Bestimmung von Fe, Ca, $P_2O_5$ und $SO_2$.

Aus der Lösung von 0,8708 Grm. (= 200 Cc., wovon 50 Cc. zu Ca, Fe und $P_2O_5$, 50 Cc. zu $SO_3$) wurde erhalten:

0,588 $CaCO_3$ = 0,3293 CaO = 37,81 pCt.
0,0212 Eisenphosphat = 0,010 $P_2O_5$ und 0,011 $Fe_2O_3$.
0,3572 Magnesiumphosphat = 0,2286 $P_2O_5$.

in Sa. 0,2386 $P_2O_5$ = 27,40 pCt.

0,048 $BaSO_4$ = 0,0164 $SO_3$ = 1,89 pCt.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| $H_2O$ | = 20,89 pCt. |
| $CO_2$ | = 11,64 „ |
| CaO | = 37,81 „ |
| $Fe_2O_3$ | = 1,26 „ |
| $SO_3$ | = 1,89 „ |
| $P_2O_5$ | = 27,49 „ |
| | 100,98 pCt. |

oder

| | |
|---|---|
| $H_2O$ | = 20,89 pCt. |
| $CaCO_3$ | = 26,52 „ |
| $CaSO_4$ | = 3,21 „ |
| CaO | = 21,65 „ |
| $P_2O_5$ | = 27,40 „ |
| $Fe_2O_3$ | = 1,26 „ |

Da nun 3,21 pCt. $CaSO_4$ mit 0,67 pCt. Krystallwasser verbunden in der Substanz enthalten sind, so würden nur 20,22 pCt. Wasser als Krystallwasser des Calciumphosphats anzusehen sein.

Als Verhältniss zwischen Phosphorsäure und Kalk berechnet sich 0,193 = 0,387, also genau wie 1 : 2, und zwischen Phosphat und Wasser = 0,570 : 1,62 oder 1 : 1,96, also nahezu 1 : 2. Dem krystallisirten Calciumphosphat kommt sonach die Formel:

$$Ca_2H_2(PO_4)_2 + H_2O$$

zu. —

Nimmt man statt der verdünnten $P_2O_5$-Lösungen etwas concentrirtere, wie sie z. B. bei Behandlung von 100 Grm. der phos-

phorsäurereichen Superphosphate mit 1 Liter Wasser erhalten werden, und giesst sie auf geschlemmten oder fein zerriebenen kohlensauren Kalk, so tritt nach kurzer Zeit eine sehr lebhafte Reaction ein, die $CO_2$ entwickelt sich in Masse, an die Stelle des amorphen Kalksalzes ein voluminöses Magma von kleinen, nadelartigen Krystallen; nach wenigen Stunden ist bei 18—20° C. Lufttemperatur die Zersetzung beendet. Wird eine genau berechnete, der obigen Formel entsprechende Menge des Calciumcarbonats angewandt, so erhält man die Verbindung fast ganz rein, nur mit wenig Theilchen von Calciumcarbonat untermischt.

Bei so raschem Verlauf der Reaction lässt sich der Versuch sehr gut als Vorlesungsversuch verwenden.

Die Entstehung der Verbindung ist in Folge der krystallischen Beschaffenheit auch bei dem grössten Ueberschuss von kohlensaurem Kalk deutlich zu erkennen und zu verfolgen, so dass die Bildung auch für sehr kleine Mengen Phosphorsäure, deren Product in der übrigen Masse verschwindet, mittelst des Mikroskops leicht und zuverlässig nachgewiesen werden kann. Die Einwirkung der $P_2O_5$ geht nur bis zur Bildung dieses Salzes, basisches oder Tri-Calciumphosphat entsteht nicht.

Bei den noch mitzutheilenden Versuchen mit Mergeln konnte ich mich aus den angeführten Gründen auf den Nachweis mittelst des Mikroskops beschränken und auf analytische Untersuchungen in so weit verzichten, als es sich im Wesentlichen nur um die Wahrnehmung des schnelleren oder langsameren Verschwindens der $P_2O_5$ aus der wässrigen Lösung handelte.

### B. Versuche mit Mergel.

Die Versuche haben insofern ein grösseres Interesse, als sie zeigen, dass die Einwirkung auf den feingetheilten kohlensauren Kalk vieler Mergel erheblich langsamer verläuft, als bei Anwendung des auf chemischem Wege gefällten Carbonats; Mergel, welche hauptsächlich Kalksand, oder grössere, wie kleinere Fragmente von Kalkstein oder Kalkspath enthalten, wurden nicht angewendet, vielmehr bei den betreffenden Versuchen gänzlich ausgeschlossen. Meist wandte ich einen Mergel an, welcher aus einem Schlamm von feinpulvrigem, kohlensaurem Kalk zu

Ziegeln geformt war und 92,0 pCt. Kalksalz enthielt; vor dem Vermischen mit der Phosphorsäurelösung wurde die Masse fein zerrieben.

a) Angewandt: 50 Cc. Phosphorsäurelösung mit 0,4225 $P_2O_5$ (berechnet) — bereitet aus Knochenmehl-Superphosphat von 8,45 pCt. Gehalt an in Wasser löslicher Säure —, und 10 Grm. Mergel mit 9,2 Grm. kohlens. Kalk.

Der Versuch, am 25. Februar begonnen, währte bis zum 15. April; von Anfang an nur schwache Entwicklung von $CO_2$, die lange Zeit in gleicher Weise anhielt, nach mehreren Wochen indessen nicht mehr wahrzunehmen war. Im Unlöslichen stets zunehmende Mengen von Krystallen. Die Lösung am 15. April abfiltrirt und bis zu 200 Cc. verdünnt, gab

in ½ 0,0160 Magnesiumphosphat;

dies ergiebt für die gesammte Lösung 0,0204 Grm. $P_2O_5$.

Die unlösliche Masse enthielt sonach 0,4021 $P_2O_5$ = 95,1 pCt. der angewandten Menge.

b) Angewendet 600 Cc. Lösung von Knochenkohle-Superphosphat, mit 1,8776 Grm. $P_2O_5$ und 6 Grm. Mergel.

Angestellt am 19. April 1875. Einwirkung kaum wahrnehmbar, in den darauf folgenden Tagen keine Bildung von an den Gefässwänden festsitzenden Krystallen, kaum bemerkbare $CO_2$-Entwicklung. Am 22. April wurde ½ Stunde lang ein lebhafter Strom $CO_2$ hindurch geleitet und nun am folgende Tage geringe Menge von kleinen Krystallen an den Gefässwänden. Am. 23. Zusatz von noch 14 Grm. desselben Mergels, aber trotz häufigen Umschüttelns keine sichtbare Einwirkung und kaum eine Abnahme der $P_2O_5$-Reaction der Lösung; daher am 28. wieder ½ Stunde $CO_2$ durchgeleitet; in den nächsten Tagen fanden sich in einem Tröpfchen der aufgeschüttelten Flüssigkeit viele Crystallnadeln. Nach sechswöchentlicher Dauer der Einwirkung erwies sich die $P_2O_5$-Reaction so schwach, dass die Reaction als beendet angesehen werden konnte.

c) Ein ähnliches Resultat erzielte ich, als Superphosphat und Mergel trocken innig gemischt und dann mit Wasser zum dünnen Brei angerührt wurde; zuerst trat etwas lebhaftes Aufbrausen ein, das aber bald aufhörte, und noch nach Wochen gab eine mit Wasser bereitete Lösung eine sehr bemerkliche Reaction auf $P_2O_5$.

d) An einem weiteren Versuch mit etwas $P_2O_5$ reicherer Lösung als bei b, hatte das Durchleiten von $CO_2$ durch die Mischung einen viel grösseren und sehr in die Augen fallenden Erfolg; die Gefässwände bedeckten sich in den nächsten Tagen mit reichlichen Mengen grösserer und glänzender Krystalle von den Formen, die das Di-Calciumphosphat zeigt, und nach 5 bis 6 Tagen erwies sich die Reaction als beendet, da die Flüssigkeit nur geringe Mengen $P_2O_5$ noch enthielt.

e) Mit demselben Erfolge, wie gefällten kohlensauren Kalk, wandte ich verschiedene der so häufig vorkommenden Mergel an, die durch Fällung von kohlens. Kalk aus kalkreichen Wassern entstehen oder entstanden sind; grössere nicht gewogene Proben von zwei derartigen Massen wurden gleichzeitig neben einer Probe des Laboratoriumpräparats mit einer 1,65 pCt. $P_2O_5$ enthaltenden Lösung gemischt; nach wenigen Minuten schon trat bei einem der Mergel und dem letzteren Präparat sehr lebhafte $CO_2$-Entwicklung ein, die einige Stunden anhielt und danach rasch ganz aufhörte, wonach die unlösliche Masse sich in ein Haufwerk von Krystallen umgewandelt zeigte. Bei der anderen Probe begann die Einwirkung erst nach einigen Stunden sichtbar hervorzutreten und hielt bis zum 3. Tage an.

Aus diesen Versuchen (deren Fortsetzung beabsichtigt ist) ergiebt sich wohl zweifellos:

1. dass grössere Dichte der einzelnen Partikelchen des fein zertheilten kohlensauren Kalks die Einwirkung gelöster $P_2O_5$ wesentlich verlangsamt;

2. dass die Einwirkung sehr erheblich aber beschleunigt und unterstüzt wird durch gleichzeitig einwirkende $CO_2$, die, indem sie $CaCO_3$ löst, die Bildung von Calciumphosphat befördert;

3. dass alle Mergel, welche man als Niederschlags-Gebilde aus stagnirenden oder fliessenden Gewässern ansehen kann, sich gegen $P_2O_5$-Lösungen verhalten, wie chemisch gefällter, fein zertheilter kohlensaurer Kalk.

### II. Ueber den Fettgehalt der käuflichen Kleberpräparate.

In den Tabellen von Emil Wolff über die Zusammensetzung der Futtermittel wird die Zusammensetzung der käuflichen Kleberpräparate auf Grund vorhandener Analysen wie folgt angegeben:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 11,6 pCt. |
| Asche . . . . . | 1,6 „ |
| Proteinsubstanzen . . | 68,9 „ |
| Faser . . . . . | 0,3 „ |
| Fett . . . . . | 1,5 „ |
| Extractstoffe . . . . . | 16,1 „ |

Die Angabe über den Gehalt an Fett: 1,5 pCt., kann jedoch in keinem Falle richtig sein, da in dem frischen Kleber, aus welchem die trocknen Producte dargestellt werden, der grösste Theil der Fette des Weizenmehls zurückbleibt, und eine wesentlich grössere Menge in den getrockneten Substanzen enthalten sein muss.

Bei Mittheilung meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung und Beschaffenheit des Klebers von verschiedenen Weizensorten und Spelz[1]) habe ich auch das Resultat einer Bestimmung von Fett im frischen Kleber, das ich aus den Alkohol- und Aetherauszügen möglichst vollständig sammelte, erwähnt. Es heisst S. 20 der erwähnten Schrift: „Ferner bestimmte ich so genau wie möglich die Menge Fett, welche ich von 1962 Grm. frischen (= 654 Grm. trocknen) Klebers bei den einzelnen Extractionen der daraus dargestellten verschiedenen Producte mit Alkohol und Aether schliesslich erhalten hatte; sie wog völlig getrocknet 39,09 Grm. und betrug demnach 5,97 pCt. vom trocknen Kleber. Sie bildete ein bräunlich-gelbes Oel, das Cholesterin und geringe Mengen fester Fette absonderte. v. Bibra fand für verschiedene Kleber 4,6—8,1 pCt. Fett. Aus getrocknetem hornigen Kleber kann auch bei sehr feiner Pulverung das Fett nur zum geringen Theil extrahirt werden, da der Aether nur das auf der Ober-

1) Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc.

fläche der Theilchen befindliche Fett auflöst, aber nicht in die Masse eindringt; getrockneter Kleber gab daher nur 1,62 pCt. Fett, also viel zu wenig."

Da die käuflichen Kleberpräparate in Folge des Trocknens im wasserhaltigen Zustande hornartige Massen bilden, die der Aether oder ein anderes Lösungsmittel für Fette nicht durchdringt, so ergiebt die gebräuchliche Methode der Fettbestimmung ein ganz ungenaues Resultat und den Gehalt viel zu niedrig.

4,5 pCt. erscheint mir als die Menge, welche in diesen Substanzen im Durchschnitt enthalten ist; aus der erwähnten Bestimmung würde sich für Trockenproduct mit 11,6 pCt. Wasser 5,27 pCt. berechnen.

---

### III. Analysen einiger Futtermittel.

#### 1. Fett-Grieben.

Die beim Ausschmelzen von Talg oder Fett aus den Fettgeweben von Thieren, unter der Bezeichnung Fett-Grieben bekannten, zurückbleibenden Massen wurden von einem Landwirth mit Erfolg zur Schweinemast verwendet. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

3,5376 Grm. gaben bei 110° getr. 0,2978 Grm. $H_2O$ = 8,42 pCt.

2,1333 Grm. gaben 0,1058 Verbrennungsrückstand: Asche = 4,96 pCt.

3,2408 Grm. gaben mittelst Aetherextraction 0,822 Grm. bei 110° getr. Fett = 25,36 pCt.

Der mit Aether erschöpfte Rückstand, getrocknet und fein zerrieben, diente zur Bestimmung von Stickstoff.

0,3172 Grm. dieser Substanz gaben 0,0458 N ($NH_3$ in titrirter $SO_3$ und Zurücktitriren mit Kalilauge bestimmt) = 14,44 pCt.

Für die ursprüngliche, Fett und Wasser haltende Masse berechnet sich hieraus der Gehalt an N zu 9,57 pCt. und für die

Gewebssubstanz nach Abzug von Asche, Fett und Wasser zu 15,609 pCt.[1])

Die Zusammensetzung der Masse ist sonach

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Wasser . . . . | 8,42 pCt. | |
| | Asche. . . . . | 4,96 „ | |
| | Fett . . . . . | 25,36 „ | |
| (durch Differenz zu 100) | Stickstoffhaltige Substanz. . . | 61,26 „ | mit einem Gehalt von 15,609 pCt. Stickstoff. |

Wollte man aus dem Ergebniss der N-Bestimmung den Gehalt an N haltiger Substanz in gewöhnlicher Weise berechnen, so würden sich (9,57 . 6,25 =) 59,81 pCt. ergeben, was der Differenzzahl 61,26 pCt. ziemlich nahe kommt; als Multiplicationsfactor wäre hier 6,4, entsprechend dem N-Gehalt : 15,609 pCt. anzuwenden.

## 2. Hirse.

Neben diesen Fett-Grieben wurde Hirse gefüttert. Die Analyse einer Probe davon ergab die Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . | 11,74 pCt. |
| Asche . . . . . | 3,61 „ |
| Fett. . . . . | 4,15 „ |
| Proteinsubstanz. . . | 10,54 „ |
| Faser, Stärke u. andere Kohlehydrate | 69,96 „ |

2,5257 Grm. gaben 0,2067 Wasser = 11,74 pCt.
1,0308 „ „ 0,0372 Asche = 3,61 pCt.
4,6270 „ „ 0,192 Rückstand aus dem Aetherextract = 4,15 pCt.
0,6074 getr. Substanz gaben (bei Anwendung des Titrirverfahrens 0,0121 N = 1,99 pCt., für lufttr. Substanz = 1,756 pCt.

Die obige Procentzahl für Proteinstoffe ist mit dem Multiplicationsfactor 6,0 berechnet; mit dem gewöhnlich angewandten Factor 6,25 findet man

Proteinsubstanz = 10,97 pCt.

---

1) Da der Rückstand von der Aetherextraction sämmtliche, der ursprünglichen Masse angehörigen Aschenbestandtheile enthält, so ist der Aschegehalt desselben 7,49 pCt. und bei dem N-Gehalt von 14,44 pCt. der der aschefreien Materie 15,609 pCt.

### 3. Wachholderbeeren.

Eine von Dingler (Polyt. Journ., Bd. 208, S. 300—305) mitgetheilte, von Donath ausgeführte Analyse von Wachholderbeeren erinnerte mich an eine schon vor einer Reihe von Jahren von mir angestellte Analyse, die zwar nicht so speciell, wie die obige, aber da nur wenige Untersuchungen hierüber bekannt sind, doch der Mittheilung noch werth erscheint. Die Wachholderbeeren wurden damals zur Analyse übergeben, um daraus zu erfahren, welchen Antheil sie bei der Ernährung der Pferde, für welche sie ein geschätztes diätetisches Beifutter sein sollen, haben können. Als procentische Zusammensetzung gefunden:

| | | Analyse von Donath. |
|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 10,77 pCt. | 29,44 |
| Asche . . . . . | 3,37 „ | 2,33 |
| Traubenzucker . . . . | 14,36 „ | 29,65 |
| Andere in Wasser lösliche Substanzen . . | 11,70 „ | 1,86 Ameisensäure.<br>0,94 Essigsäure.<br>0,24 Aepfelsäure.<br>0,37 bitterschmeck. Substanz. |
| Fett und Harz, nebst ätherisch. Oel. . . . | 12,24 „ | 11,30 |
| Proteinsubstanz. . . . | 5,41 „ | 4,45 |
| Rohfaser. . . . . | 31,60 „ | 15,83 |
| Nur in Schwefelsäure u. in Kalilauge lösliche Substanzen (N-frei) . | 10,55 „ | 0,73 Pektin. |

Es gaben

4,28 Grm. 0,46 Grm. Wasser = 10,77 pCt.

0,712 „ 0,024 „ Asche = 3,37 pCt.

5,987 „ 0,86 „ Traubenzucker (nach Fehling'scher Methode) = 14,36 pCt.

12,279 „ (vor dem Kochen mit den gewöhnlichen Reagentien mit Alkohol ausgekocht) 3,882 Grm. Faser = 31,62 Grm.

2,376 „ getr. Subst. (mit absolut. Alkohol so lange ausgekocht, als sich noch Substanzen darin lösten, nachdem zuvor mit Wasser extrahirt war) gaben 0,326 Grm. Fett und Harz = 13,72 pCt., für nicht getr. Substanz = 12,24 pCt.

2,376 „ getr. Subst. gab in Wasser lösliche organische Substanzen 0,746 Grm., mit 0,052 Grm. Asche = 0,694 Grm. = 29,21 pCt., für frische Subst. = 26,06 pCt. (davon Zucker = 14,36 pCt.).

### IV. Ueber den angeblichen Gehalt des Roggensamens an Stearinsäure.

Bei seinen Untersuchungen über die Constitution der Fette verschiedener Samen kommt Dr. J. König (diese Zeitschr., Bd. 17, S. 1—15) zu dem Schluss, dass im Fett des Roggensamens neben Palmitinsäure auch Stearinsäure enthalten sei. Die von mir ausgeführte Untersuchung der festen Fettsäuren des Roggens wird hierbei unter Angabe der erhaltenen analytischen Resultate bei Analyse der Bleiverbindungen und der Schmelzpunkte der Säuren erwähnt und daraus der Schluss gezogen: „nach obigem Schmelz- und Erstarrungspunkt glauben wir annehmen zu dürfen, dass auch diese feste Säure ebenfalls aus einem Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure besteht.“

Ich würde gegen diese Schlussfolgerung nichts einzuwenden haben, wenn die Analysen der Bleisalze damit in Einklang ständen, was aber nicht der Fall ist.

Ich hatte aus der alkoholischen Lösung der, in bekannter Weise von Oelsäure getrennten Säuren zwei Bleiniederschläge nach einander dargestellt, deren Analyse ergab:[1])

| Bleisalz | I. | II. |
|---|---|---|
| C . . . . . | 53,62 pCt. | 53,51 pCt. |
| H . . . . . | 8,36 „ | 8,47 „ |
| PbO + Pb . | 29,40 „ | — |

Vergleicht man damit die Berechnung für reines palmitinsaures Blei

C = 53,56
H = 8,65
Pb = 28,87

und für stearinsaures Blei:

C = 55,89
H = 9,05
Pb = 26,74

so glaube ich, dass der von mir gezogene Schluss, es sei die Säure Palmitinsäure, zufolge der Schmelzpunkte, für I 56,8°

1) Journ. f. prakt. Chemie, 102, S. 324—326.

II 59,5° C., und der H-Gehalt nur noch minimale Mengen Oelsäure verunreinigt, richtiger ist, als der von König, welcher darin auch ein Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure erblicken zu müssen glaubt.

Dass im Roggen überhaupt Stearin nicht vorkomme, habe ich aus dieser Untersuchung nicht schliessen wollen; meine Schlussfolgerung lautet vielmehr: „Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass in dem zur Darstellung benutzten Roggen kein Stearin und keine Stearinsäure enthalten sein konnte.[1])

1) Ritthausen, die Eiweisskörper etc., S. 99.

# Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

Prof. Dr. **H. Ritthausen.**

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers, über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Pflanzenleims*), gebe ich in folgendem die Resultate, welche die weitere Untersuchung des Klebers mir geliefert hat.

Bei näherem Studium der Substanz, welche sich nach Concentration der alkoholischen Lösungen des Klebers durch Abkühlung als schleimig-flockige Materie abscheidet, die von Dumas und Cahours, wie auch von v. Bibra *Caseïn* genannt, von letzterem auch für identisch mit dem von Berzelius beschriebenen Mucin gehalten wurde, und für welche ich bei den bemerkenswerthen Verschiedenheiten von Caseïn und Legumin, den Namen Para-Caseïn vorzuschlagen mir erlaubte, musste ich nach mannigfachen Versuchen und Analysen die Ueberzeugung gewinnen, dass dieselbe, auch nach vollkommener Trennung vom Pflanzenleim, ein Gemenge sei mehrerer nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Proteïnkörper. Es ergab sich ferner bei Prüfung der Rohsubstanz, wie sie aus der concentrirten weingeistigen Lösung sich abscheidet, mit Jodlösung (Jod in Jodkalium) unter dem Mikroskop, dass sie

*) D. Journ. LXXXV, 193, LXXXVI, 257, LXXXVIII, 141.

erhebliche Mengen sehr kleiner Stärkekörner enthielt*). Da nun ein beträchtlicher Theil des Präcipitäts unlöslich ist in verdünnter Essigsäure, in kaltem und kochendem Weingeist, auch in alkalischem Wasser, und, von der Stärke nicht zu trennen, jeder Untersuchung sich entzieht, da ich diese unlöslichen Materien nur für Umwandlungsproducte von Proteïnkörpern ansehen konnte, so war es geboten, andere als die bisher üblichen Wege zur Analyse des Klebers zu versuchen, wenn die einzelnen Bestandtheile mit ihren ursprünglichen Eigenschaften und unverändert erhalten werden sollten.

Die früher schon gehegte Vermuthung dass auch *Pflanzenfibrin*, wie der in Weingeist unlösliche Körper genannt worden ist, keine homogene Substanz, sondern ein Gemenge sei, gewann nach verschiedenen Beobachtungen an Sicherheit; verändert aber in seinen Eigenschaften durch die Wirkung der Wärme und des Wassers beim Auskochen, führten Versuche zur Zerlegung und Spaltung zu keinem befriedigenden Resultat; es mussten, wollte man zu den das Fibrin zusammensetzenden Materien gelangen, ebenfalls andere die Umwandlung in unlösliche Modificationen ausschliessende Wege versucht werden.

Nach längst bekannten und von mir wieder beim Pflanzenleim gemachten Erfahrungen kam es bei Anwendung neuer Scheidungsmethoden für Kleber vor Allem darauf an, solche zu versuchen, welche Erhitzung oder andauernde Erwärmung mit Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeiten zu umgehen gestatteten; ich arbeitete so viel als möglich mit Flüssigkeiten von gewöhnlicher oder auch noch niedrigerer Temperatur, und trocknete, sobald diess nöthig

*) Hierdurch veranlasst untersuchte ich noch einige nicht gereinigte Proben von Pflanzenleim auf Stärke und fand sie auch in diesen in nicht unbedeutenden Mengen, da die aus Klebern bereiteten weingeistigen Lösungen gewöhnlich vollig klar erscheinen, so müssen die sehr kleinen Stärkekörnchen durch Filterporen leicht hindurchgehend, in Folge der Durchdringung von Leimlösung so durchscheinend werden, dass sie nicht bemerkbar trüben. Mit kaltem Weingeist dargestellte Lösungen dagegen sind immer trübe, klären sich aber beim Erhitzen.

war, wie früher bereits angegeben*), stets zuerst mit absolutem Alkohol, dann in der Leere über Schwefelsäure. Aus so getrockneten Producten lässt sich ein Rest von Wasser und Alkohol durch Erwärmen bei allmählich steigender Temperatur ohne Schaden entfernen. Indem bei diesem Verfahren zugleich die Ueberführung der einzelnen Materien in die hornartige Modification, welche bei dem üblichen Trockenverfahren erfolgt, vermieden und eine poröse, für Lösungsmittel leicht durchdringliche Masse erhalten wird, gelingt es, beigemengte Fette vollständig durch Aether abzuscheiden und völlig frei von diesen darzustellen.

**Das Verfahren zur Zerlegung des Klebers,**

welches mir als das beste erschienen ist, stützt sich auf folgende Thatsachen.

Kleber löst sich im frischen Zustande oder in der Leere ohne Erwärmung getrocknet, in verdünnter Essigsäure, Weinsäure und in KO- oder NaO-haltigem Wasser in der Kälte fast vollständig unter Abscheidung von Stärke, Schalenresten und Fett zu einer von Fett milchig trüben gelblichen Flüssigkeit. Bei der Lösung in KO haltigem Wasser (enthaltend 0,1—0,15 p.C. KO, HO), die unter häufigem heftigen Umschütteln leicht innerhalb etwa 12—24 Stunden erfolgt, von keinerlei Zersetzungserscheinungen (Bildung von KS, $NH_3$ etc.) begleitet, — ebensowenig als bei Anwendung der genannten Säuren — wird dem Anschein nach die Stärke am vollständigsten und leichtesten als feste Schichte am Boden der Gefässe sich absetzend, abgeschieden. Die Lösung, selbst nach mehrtägiger Ruhe bei einer Temperatur von 4—8° C. weder völlig klar noch frei von Stärke, giebt, nachdem sie mit dem Heber vom Bodensatz abgezogen ist, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, einen flockigen, sehr klebenden Niederschlag, allen seinen Eigenschaften nach unveränderter Kleber, nur in sehr feiner Zertheilung, während in der Flüssigkeit sehr geringe Mengen Substanz nur gelöst bleiben.

Grössere Mengen möglichst gut ausgewaschenen Klebers

*) Bd. LXXXV, p. 193 resp. 198.

wurden sofort nach der Darstellung in alkalisches Wasser von 0,1—0,15 p.C. Gehalt an KO,HO und in solcher Quantität angewandt, dass auf 100 Grm. wasserfreien Kleber 3—4 Grm. KO,HO vorhanden waren, geworfen. Bei oft wiederholtem Umschütteln in gut verschlossener Flasche löste sich derselbe innerhalb etwa 24 Stunden auf und es genügte dann 1—2tägige Ruhe in niederer Temperatur, um den bei weitem grössten Theil der Stärke, alle Schalenreste und sonstige Verunreinigungen zu fällen. Aus der mit dem Heber abgezogenen noch trüben Lösung fällte ich durch Essigsäure, diese in möglichst geringem Ueberschusse hinzufügend, das als Kleber zu bezeichnende Gemenge und goss, nachdem es sich dicht und klar abgesetzt hatte, die Flüssigkeit ab. Bis dahin wurden Temperaturen über 5—8° C. hinaus sorgfältig gemieden, weil bei etwa 15° schon nach 24 Stunden Erscheinungen, die auf Zersetzung schliessen lassen, wahrnehmbar waren. Ohne die Fällung weiter zu waschen wurde sie nun mit grösseren Mengen Weingeist von 60 p.C. Tr. in nach einander, etwa 5—6 Stunden hindurch, unter häufigem Aufrühren wirkenden Portionen behandelt, *immer nur bei gewöhnlicher Temperatur*, dann mit 80 proc. Weingeist, bis nur wenig bedeutende Mengen Substanz noch in Lösung gingen, zuletzt mit absolutem Alkohol. Den erschöpften unlöslichen Rückstand, — eine feinflockige, voluminöse Masse von grauweisser Farbe — digerirte man in gelinder Wärme so lange mit Aether, bis dieser nichts mehr löste, entfernte den Rest an Aether durch reinen Alkohol und trocknete dann in der Leere.

Die vereinigten weingeistigen Lösungen, welche, anfänglich trübe, bei einiger Ruhe unter Abscheidung eines weissen flockigen, Stärke enthaltenden Niederschlags sich vollständig klären und *dann frei sind von Stärke*, wurden in der schon früher beschriebenen Weise benutzt. Aus denselben gewann ich neben den schon beschriebenen Pflanzenleim noch zwei bestimmt verschiedene Körper, für welche ich die bereits eingebürgerten Namen *Pflanzenfibrin* und *Mucin* beibehalte.

Die in Weingeist unlösliche Substanz ist die Materie, für welche mir der Name *Para-Casein* passend erscheinen

will, da ich ihre Identität mit *Legumin* bis jetzt nicht genügend erweisen konnte, gemengt mit Stärke und einer kleinen Quantität eines nicht näher zu untersuchenden Proteïnstoffes.

### Para-Caseïn (Legumin?)

Zur Darstellung dieses Körpers in reinem Zustande, völlig frei von Stärke, löste ich den beim Extrahiren mit Weingeist verbliebenen Rückstand, nachdem er völlig ausgetrocknet war, in so viel alkalischem Wasser von 0,1—0,15 p.C. Gehalt an $\dot{K}\dot{H}$, dass auf 1 Grm. trockner Substanz 0,04 Alkali kamen. Die voluminöse, in kleinen Flocken lose zusammenhängende Masse von weisser Farbe nahm das Wasser nur langsam auf, zunächst zu gallertartigen Flocken aufquellend, löste sich dann aber zum grössten Theile zu einer bräunlich-gelben Flüssigkeit, getrübt durch kleine Mengen unlöslich gewordener Substanz und zahlreicher sehr kleiner Stärkekörnchen. Da selbst durch mehrtägiges Stehen (bei niederer Temperatur, 4—5° C.) befriedigende Klärung nicht erfolgte, so filtrirte ich, die Lösung auf 5—6 grössere Filter vertheilend, wornach bald, indem ich die anfänglich trüben und stärkehaltigen Portionen wieder zurückgoss, völlig klare Flüssigkeiten erlangt wurden. Die Filtration geht zwar sehr langsam von Statten, da die unlöslichen schleimigen Flocken die Oeffnungen des Papiers bald verstopfen, aber die Stärkekörnchen, auf andere Weise nicht abzuscheiden, werden vollständig zurückgehalten. Niedere Temperatur verhütet für eine Reihe von Tagen beginnende Zersetzung.

Aus den klaren Filtraten, welche unter den bezeichneten Bedingungen keine Spur einer Zersetzung erkennen liessen, fällte Essigsäure, bis zum möglichst geringen Ueberschuss hinzugefügt — (da viel überschüssige Säure die Fällung wieder auflöst) — grauweisse käsige Flocken. Nachdem sich diese zu einer voluminösen flockigen Gallerte zusammengesetzt hatten, wurde die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag durch Decantation einigemal mit Wasser, dann mit Weingeist, in welchem insbe-

sondere die Masse das einer Gallerte vergleichbare Ansehen erhält, gewaschen, zuletzt auf schon früher bezeichnete Art getrocknet.

Die trockne Substanz bildet, sofern sie nach dem Entwässern mit Alkohol nicht zusammengepresst worden ist, eine aus lose zusammenhängenden voluminösen und leichten Flöckchen zusammengefügte Masse von erdigem, nicht hornartigen Ansehen und weisser, ins Aschgraue spielender Farbe. Bei unvollständiger Entwässerung oder beim Eintrocknen mit Wasser oder Weingeist an der Luft, wie über $SO_3$ erhält man sie hornartig und bräunlichgelb. Bei Prüfung mit Jodlösung unter dem Mikroskop ist keine Stärke nachzuweisen.

Die Substanz ist weder in kaltem noch in kochendem Wasser löslich, sondern wird nach längerer Berührung damit, bei Kochhitze sofort in eine unlösliche Modification, auf welche die nachbezeichneten Agentien ohne Wirkung sind, umgewandelt. Weingeist und verdünnte Essigsäure wirken ähnlich, indem sie beim Erwärmen, — in der Kälte lösen sie nur wenig, — eine theilweise Umwandlung herbeiführen, während ein Theil sich auflöst; aus der heissen weingeistigen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Gelöste als schleimige käsig-flockige Masse unverändert ab, wogegen sich die essigsaure Lösung durch Erkaltung nicht verändert. Löslicher ist die Substanz in *essigsäurehaltigem Weingeist* und kann daraus durch Aetzalkalien, diese bis zur noch schwach sauren Reaction hinzugefügt, vollständig gefällt werden. Aehnlich wie Essigsäure wirkt die Weinsäure. $NO_5$ von 1,2 spec. Gew. löst theilweise unter Zurücklassung gelblicher Flocken (die sich mit bräunlicher Farbe in KO lösen) und unter reichlicher Entwicklung von $NO_4$. KO und NaO lösen, auch bei sehr grosser Verdünnung leicht in der Kälte ohne Zersetzung, und wenn die Einwirkung des absoluten Alkohols nicht zu lange währte, völlig klar. Die Lösungen sind bräunlich gelb, reagiren bei 0,02—0,03 KO,HO auf 1 Grm. Substanz noch stark alkalisch, trüben sich nach langem Stehen an der Luft in offenen Gefässen (bei niederer Temperatur von 4—5° C.) in Folge wohl der Zersetzung

durch $CO_2$ und scheiden dann auf der Oberfläche ein dünnes Häutchen ab.

Die Löslichkeit in Aetzammoniak ist geringer als in KO und beim Erwärmen damit erfolgt Umwandlung in die unlösliche Modification.

Im Uebrigen giebt die Substanz die allgemein bekannten Reactionen der Proteinkörper.

Mittelst der Lösung in KO oder NaO kann man Verbindungen mit verschiedenen Metalloxyden gewinnen, die sämmtlich unlöslich sind in Wasser, flockig und voluminös. Bei Zusatz von Kupfervitriol erhält man einen blauen Niederschlag, und unter Anwendung etwas überschüssigen KO, wie beim Pflanzenleim, auch in der Kälte eine schön violettblaue Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde bei 130—135° C. völlig getrocknet und für C und H im Porcellanschiffchen im O strome verbrannt. Den Gehalt an Stickstoff bestimmte man in bekannter Weise, und nach der früher angegebenen und bekannten Methode. Die analysirten Substanzen stammen von mehreren Bereitungen, in keinem Falle erhielt man genau wägbare Mengen Asche. —

1) 0,247 Grm. gaben 0,467 $CO_2$ und 0,153 HO = 0,127 C und 0,017 H.
2) 0,3055 Grm. gaben 0,572 $CO_2$ und 0,186 HO = 0,1562 C und 0,0206 H.
3) 0,3485 Grm. gaben 0,645 $CO_2$ und 0,211 HO = 0,176 C und 0,0234 H.
4) 0,333 Grm. gaben 0,624 $CO_2$ und 0,202 HO = 0,1702 C und 0,0224 H.
5) 0,314 Grm. gaben 0,812 Platinsalmiak und 0,357 Pt. entsprechend 0,05069 N.
6) 0,3585 Grm. gaben 0,922 Platinchlorid, entsprechend 0,0578 N.
7) 0,523 Grm. gaben 0,032 $BaOSO_3$ (mit verdünnter ClH ausgezogen), entsprechend 0,0045 S.

Hieraus ergiebt sich als procentische Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | Mittel. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 51,4 | 51,1 | 50,5 | 51,1 | — | — | — | 51,0 | p.C. |
| H | 6,9 | 6,7 | 6,7 | 6,7 | — | — | — | 6,7 | „ |
| N | — | — | — | — | 16,1 | 16,1 | — | 16,1 | „ |
| O | — | — | — | — | — | — | — | 25,4 | „ |
| S | — | — | — | — | — | — | 0,8 | 0,8 | „ |

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit denen überein, welche Rüling*) bei der Analyse des *Legumins* aus Erbsen und Bohnen erhalten hat, ebenso mit denen Nortons**) für Legumin aus bittern Mandeln und Erbsen; Dumas und Cahours***) fanden für dasselbe den Gehalt an C = 50,46—50,93 p.C., an N dagegen 17,6—18,7 p.C.; Varrentrapp und Will†) 50,7 p.C. C und 14,5 p.C. N.

Kommt nun auch die aus dem Kleber erhaltene Substanz in verschiedenen anderen ihrer Eigenschaften mit denen des *Pflanzen-Caseïns* oder Legumins überein, so bestehen doch noch wesentliche Unterschiede im Verhalten gegen Weingeist, Ammoniak und Wasser; es könnte freilich die Substanz in Verbindung mit $\frac{1}{2}$—1 p.C. KO damit identisch sein, und das in Wasser lösliche Pflanzencaseïn bilden, doch liessen sich hierfür ausreichende Beweisgründe noch nicht beibringen. Deshalb scheint es mir angemessen, vorläufig die beschriebene Materie mit dem Namen *Para-Caseïn* zu bezeichnen und zu unterscheiden, bald hoffe ich Gelegenheit zu haben, genaue Vergleiche mit aus Hülsenfrüchten dargestelltem Legumin aufstellen zu können.

Uebrigens sei noch bemerkt, dass das Para-Caseïn zufolge seines Verhaltens gegen Wasser und Weingeist einen Hauptbestandtheil des bisher beschriebenen Pflanzenfibrins, d. i. des in Weingeist unlöslichen Rückstandes des Klebers bildet, in welchem es gemengt ist mit den demnächst zu

---

*) Ann. Chem. Pharm. LVIII, 303, (nach Gerhardt, Traité de chim. organ.).

**) Sillim. american. Journ. (2) V, 22, Pharmaceut. Centralblatt 1848, p. 241.

***) Dies. Journ XXVII, 432.

†) Ann. Chem. Pharm. XXXIX, 291.

beschreibenden Stoffen: dem reinen Pflanzenfibrin, Mucin, unlöslich gewordenem Leim etc.

### Pflanzen-Fibrin.

Dem in Weingeist unlöslichen Rückstande des Klebers, — dem unlöslichen Pflanzenalbumin von Berzelius, Zymom — und Taddei — gab v. Liebig diesen Namen. Da derselbe noch Stärke und Fett, wie auch Schalenreste enthält, reinigten Dumas und Cahours dasselbe für die Zwecke der Analyse durch Behandlung mit Aether und Diastase. Liebig stellte die Substanz in reinem Zustande dar, indem er Weizenmehl in Wasser vertheilte, dann erwärmte, bis die Mischung flüssig geworden war; das nun in Flocken in der Flüssigkeit schwimmende Gluten (Kleber) wurde gesammelt, gewaschen, dann in schwachem KO gelöst und daraus wieder durch Neutralisiren mit einer Säure gefällt, der Niederschlag, eine Mischung von Fibrin und Pflanzenleim, durch kochenden Weingeist in diese beiden Producte geschieden.*) Liebig gewann das Gemisch auch durch Kneten der aufgequollenen Weizenkörner in leinenen Säcken; bis alle Stärke entfernt war, und Peitschen der rückständigen Hülsen mit einem Besen von Reisstroh; der Kleber hängt sich in Gestalt von langen durchscheinenden, zähen, elastischen Fäden an den Besen an, und wird durch Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt.**)

Ohne Zweifel ist der in Weingeist unlösliche Rückstand ein Gemenge mehrerer Proteïnkörper, die in ihren ursprünglichen Eigenschaften theilweise verändert und gemischt mit Stärke, Fett und Kleienresten, nicht von einander zu trennen sind und in reinem Zustande daraus darzustellen, zumal wenn die ganze Masse durch Trocknen in der Wärme hornartig und hiermit völlig unlöslich in Lösungsmitteln geworden ist. Selbst beim sorgfältigsten Auswaschen mit Wasser bleiben im Kleber bedeutende Reste an Stärke und Kleie. Die Eigenschaften dieser Masse und ihre Elemen-

*) Nach Gerhardt, Traité de chimie organique V, 470.

**) Nach Löwig, Chemie der organ. Verb. I, 529, aus Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX, 145.

tarzusammensetzung können aus diesen Gründen nicht massgebend sein, für nähere Bezeichnung des Pflanzenfibrins.

Allein auch die nach dem Verfahren von Dumas und Cahours, sowie von v. Liebig dargestellten Präparate muss ich aus zureichenden Gründen für nur unvollkommen gereinigt halten und für Gemenge; sie enthalten sicherlich noch Stärke oder Umwandlungsproducte derselben und ebenso noch Para-Caseïn und Mucin.

Ich gewann das Fibrin aus den vereinigten weingeistigen Lösungen,*) welche beim Extrahiren des aus alkalischer Lösung gefällten Klebers in der Kälte erhalten werden, durch Concentriren derselben mittelst Abdestilliren von Alkohol bis etwa zur Hälfte des ursprünglichen Volumens. Nach erfolgter Abkühlung scheidet sich eine schleimige klare Masse aus von bräunlich gelber Farbe untermengt mit weissem, käsig-flockigen Para-Caseïn, gelbem Fett, Mucin und wenig Leim; dieselbe wird mit absolutem Alkohol entwässert, wonach sie weiss und fest ist, durch genügende Mengen Aether alles Fett ausgezogen, dann nach Entfernung des Aethers mittelst Alkohols in der Leere getrocknet. Die ersten Portionen des angewandten absoluten Alkohols werden, da sie Leim und Mucin, so wie Fett gelöst enthalten, besonders aufbewahrt. Zur vollständigen Trennung von Mucin und Leim löst man in wenig heissem Weingeist von etwa 60 p.C. Tralles, in welchem letztere gelöst bleiben, während sich Fibrin und Para-Caseïn durch Erkaltung zum grössten Theil wieder ausscheiden als bräunlich-gelbe klare Substanz mit käsigen Flocken untermengt. Die Fällung löst man aufs Neue in 60 proc. heissem Weingeist; beim Abkühlen scheidet sich Para-Caseïn in weissen schleimigen Flocken zuerst ab, während Fibrin noch in Lösung bleibt. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Weingeist aus und kühlt das

*) Wie schon früher bemerkt scheidet sich aus den anfänglich trüben und noch stärkehaltigen Flüssigkeiten nach Vermischung mit dem zum Extrahiren benutzten stärkern Weingeist eine weisse flockige Substanz ab, indem sich die Lösungen vollständig klären; dieselbe ist Para-Caseïn, alle noch vorhandene Stärke enthaltend, diess Gemenge verhält sich etwas anders als reines Para-Caseïn.

Filtrat, nachdem es durch Eindampfen etwas concentrirt ist, stark ab. Die Lösung trübt sich, Fibrin ausscheidend, das man nach 1—2 Tagen vollständig am Boden des Gefässes als zusammenhängende, sehr zähe Masse von bräunlich gelber Farbe abgesondert findet, bei völliger Klärung der Flüssigkeit. Bei 1—2maligem Auflösen in etwa 70 procent. Weingeist erhält man die Substanz hinlänglich rein. —

Man kann die Trennung von Mucin und Leim, auch durch Auflösen des zuvor völlig getrockneten Gemisches in sehr verdünnter heisser Essigsäure bewirken, indem man zur Lösung KO oder $NH_3$ vorsichtig so lange hinzufügt, bis eine flockige, leicht sich sammelnde Fällung entsteht, die den grössten Theil des Fibrins, gemengt mit noch etwas Mucin enthält und nach völligem Neutralisiren mit KO oder $NH_3$, da sie Essigsäure enthält, Waschen mit Alkohol, durch starken Weingeist zerlegt werden kann.

Die Präparate, welche ich früher bereits als Caseïn, nach dem Vorgange von v. Bibra und Dumas und Cahours beschrieben*) und zufolge der bis dahin ~~nicht~~ bekannten Angaben für reine Substanzen gehalten hatte, bestehen zum grössten Theil aus Fibrin, das sich ziemlich leicht daraus darstellen lässt. Dieser Körper, welchen ich nach den verschiedensten Behandlungsweisen des sogenannten Caseïns gewann, zeigte sich so constant in seiner Zusammensetzung, dass ich die Meinung, es sei derselbe ein Gemenge, zuletzt aufgeben musste und ihn für Mucin hielt; sein Verhalten liess mich vermuthen, dass grössere Mengen desselben in dem unlöslichen Theile des Klebers enthalten seien, und ebenso von den sonst noch in diesem Caseïn vorgefundenen zum Theil unlöslich gewordenen Materien. —

Die Eigenschaften des *Pflanzen-Fibrins* sind folgende: frisch ausgeschieden aus der weingeistigen Lösung bildet es eine sehr zähe, zusammenhängende, — in kleinen Mengen nur ausgeschieden, auch flockige — Masse, von bräunlich gelber Farbe und durchscheinend; der Zusammenhang

*) Dies. Journ. LXXXV, 199.

der Theilchen ist um so geringer, je alkoholreicher der Weingeist, in welchem gelöst war. Mit absolutem Alkohol übergossen wird es lederartig, bei grösseren Massen erst nach längerer Einwirkung, und nach wiederholter Erneuerung des Alkohols, wird gelblichweiss von Farbe, undurchsichtig und erhärtet, ohne dass nach der Trocknung in der Leere seine Löslichkeitsverhältnisse verändert sind; getrocknet sofort nach der Fällung an der Luft, oder über $SO_3$, bildet es harte, spröde, durchscheinende und hornartige Platten von bräunlich gelber Farbe, die sich in der Regel in Folge starker Zusammenziehung von selbst von der Unterlage lösen. Bei dieser Eintrocknung wird indess immer ein Theil in die unlösliche Modification übergeführt.

In Wasser ist es unlöslich oder wird durch Kochen damit zum Theil zersetzt; durch dauernde Berührung damit in der Kälte, beim Kochen schon nach kurzer Zeit wird es wie Para-Casein zu einer in Weingeist, Essigsäure und KO unlöslichen Modification verwandelt, welche, eine durchscheinende, weissliche voluminöse Gallerte bildend, durch Zusatz von Essigsäure noch beträchtlich aufquillt, vollkommen klar und so durchsichtig wird, dass sie etwas schwierig in der Flüssigkeit zu erkennen ist.

In Weingeist von 30—70 p.C. Tralles löst es sich in der Hitze leicht auf mit bräunlich gelber Farbe, scheidet sich aber nach erfolgter Abkühlung bis auf einen kleinen Rest, der gelöst bleibt, daraus wieder ab; durch grosse Mengen kalten Weingeist wird es ebenso vollständig in Lösung geführt und beim Concentriren dieser Flüssigkeit zum Theil als *klare*, *dicke* und *weiche Haut* auf der Oberfläche abgesondert, die *hinweggenommen, sich immer wieder erneuert.* Diese Eigenschaft zeigen weder Mucin noch Leim, so dass das Auftreten einer solchen Haut einen Gehalt an Fibrin in diesen Substanzen anzeigt.

Verdünnte *Essigsäure* löst in der Kälte und Wärme klar auf mit bräunlich gelber Farbe; Alkalien fällen daraus die Substanz in weissen Flocken, die sich nach einiger Ruhe zu einer durchscheinenden zusammenhängenden Schichte zusammensetzen. Die Fällung enthält bei unvollkommner Neutralisation Essigsäure und reagirt sauer. *Weinsäure* löst

in der Kälte allmählich vollkommen klar und beinahe farblos; ebenso $NO_5$ von 1,1 spec. Gew. in der Wärme unter kaum merklicher Entwicklung von $NO_4$.

KO und NaO lösen auch bei sehr starker Verdünnung in der Kälte vollkommen klar ohne zu zersetzen; und Säuren, bis zur Neutralität hinzugefügt, fällen die Substanz in weisslichen Flocken wieder aus, ebenso geben die meisten Metallsalze in diesen Lösungen flockige Niederschläge, unlöslich in Wasser.

In *Ammoniak* quillt Fibrin zur durchsichtigen Gallerte auf, ohne sich in beträchtlicher Menge zu lösen, selbst beim Erwärmen; von Kalk- und Barytwasser werden nur sehr kleine Quantitäten aufgelöst.

Analysen dieses Körpers, sowohl C- und H-, als N bestimmungen habe ich in grosser Zahl durchgeführt, da ich erst durch diese zu einem sichern Urtheile über den Erfolg der angewandten Darstellungmethoden gelangen konnte; indem ich die Analysen der weniger reinen Producte übergehe, führe ich im folgenden nur die an, welche mit den, wie man annehmen darf, reinen oder doch sehr geringe Mengen andere Körper noch enthaltenden angestellt sind. Sämmtliche Proben enthielten nur Spuren von Asche. Getrocknet bei 130—135° C.

1) 0,336 Grm. gaben 0,6595 $CO_2$ und 0,246 HO = 0,1799 C und 0,0246 H.
2) 0,328 Grm. gaben 0,6555 $CO_2$ und 0,216 HO = 0,1788 C und 0,024 H.
3) 0,3345 Grm. gaben 0,901 Platinsalmiak, entsprechend 0,0565 N.
4) 0,290 Grm. gaben 0,345 Grm. Pt. = 0,049 N.
5) 0,2247 Grm. gaben 0,4485 $CO_2$ und 0,156 HO = 0,1223 C und 0,0173 H.
6) 0,287 Grm. gaben 0,568 $CO_2$ und 0,188 HO = 0,155 C und 0,0208 H.
7) 0,867 Grm. gaben 0,064 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,00877 S.
8) 0,775 Grm. gaben 0,058 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0079 S.

Hieraus berechnen sich die Procentzahlen:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 53,70 | 54,50 | — | — | 54,42 | 54,01 | — | — |
| H | 7,30 | 7,31 | — | — | 7,00 | 7,24 | — | — |
| N | — | — | 16,89 | 16,89 | — | — | — | — |
| O | — | — | — | — | — | — | — | — |
| S | — | — | — | — | — | — | 1,01 | 1,02 |

Die Analysen 1—3 und 7 sind mit demselben Präparat angestellt, 4—6 und 8 mit einem von anderer Bereitung, gewonnen aus dem schon früher dargestellten und beschriebenen Caseïn. Die Analyse 1, bei deren Ausführung ich wenige Dämpfe im Kaliapparate bemerkte, giebt den C-gehalt ohne Zweifel zu niedrig, ich lasse dieselben bei Berechnung der Mittelzahlen aus diesem Grunde unberücksichtigt, das Mittel der obigen Analysen ist hiernach

C = 54,31 p.C.
H = 7,18 „
N = 16,89 „
O = 20,61 „
S = 1,01 „

Nach dem Gehalt an C stimmten diese Analysen ziemlich gut mit denen von Bibra von dessen Caseïn und Mulder's Pflanzenleim, der, wie v. Bibra richtig bemerkt, nicht Leim sein konnte, überein; Scherer fand in dem nach v. Liebig dargestellten Fibrin 54,2 C; 7,4 H; 15,8 N. Verdeil und Rüling 1,0 S. Die Analysen Anderer können, da sie mit Gemengen, dem mehr oder weniger gereinigten Rückstande von der Extraction mit Weingeist angestellt wurden, nicht massgebend sein.

Der unerwartet hohe Gehalt an N liess mich lange Zeit hindurch glauben, dass die Substanz Pflanzenleim enthalte und ein Gemenge sei; nach vielen Versuchen erst und Analysen, bei denen ich von dieser Voraussetzung ausging, gab ich diese Ansicht auf. Zur weiteren Begründung führe ich folgende Zahlen an.

Das als Caseïn bezeichnete Gemisch wurde mit Essigsäure behandelt, das Unlösliche durch Zusatz von etwas Ammoniak zugleich mit einem Theil des fällbaren abgeschieden und die nun klare Lösung durch weiteren Zusatz

von $NH_3$ gefällt. Der Niederschlag gab bei der Analyse N = 16,8 p.C. — Ein andrer Theil derselben Substanz wurde mit KOlösung von 0,1 p.C. Gehalt behandelt, der unlösliche Theil durch Decantiren getrennt, und die klare Lösung durch Essigsäure neutralisirt; der Niederschlag gab 16,7 p.C. N; eine andre auf gleiche Weise erhaltene Substanz gab 16,9 p.C. N. — Casein wurde kurze Zeit mit Wasser gekocht, das Gelöste filtrirt und der Rückstand mit Essigsäure ausgezogen, aus der essigsauren Lösung durch KO gefällt; die gefällte Substanz gab 16,93 p.C. N. — Die auf verschiedene Weise aus Caseïn erhaltenen Körper von nahezu gleichem N gehalt löste man zusammen in 60procentigem Weingeist, und fällte wieder durch Abkühlung; in dem Gefällten fand man 16,8 p.C. N. Dieselbe Substanz wurde, um etwa beigemengten Leim zu lösen, mit kaltem 30 proc. Weingeist digerirt; im Rückstande fand ich aber wieder 16,77 p.C. N.

Hiernach glaube ich genügend bewiesen zu haben, dass die von mir dargestellte Substanz, für welche ich den von v. Liebig gewählten Namen Pflanzenfibrin als sehr bezeichnend beibehalte, kein Gemenge und ein Bestandtheil des Weizenklebers und des Weizenkorns ist, so wie eine ebenfalls in Weingeist lösliche Materie.

### Mucin.

Mucin nannte de Saussure eine Substanz*) in der Flüssigkeit enthalten, welche nach Abscheidung des sogenannten Gliadins aus den weingeistigen Lösungen durch Verdampfen bis zur Entfernung des Alkohols, verbleibt; dieselbe sollte stark zuckerbildend auf Stärke wirken. Es ist aber der Rückstand, welchen man beim Eindampfen dieser Flüssigkeit erhält, wie schon Berzelius zeigte, ein Gemenge von Leim und Gummi, und nach meinen Untersuchungen**) von Leim mit Stärke und Umwandlungsproducten derselben. Berzelius†) schied vom Leim einen

*) Löwig, Chemie der organ. Verb. I, 527

**) Dies. Journ. LXXXV, 197.

†) Löwig, Chemie d. organ. Verb. a. a. O.

Mucin benannten Körper durch Aufquellen des Leims in Essigsäure und durch Zusatz von Weingeist, in welchem der essigsaure Leim löslich, Mucin unlöslich ist. v. Bibra nahm diese so gewonnene Substanz für identisch mit seinem Caseïn. Ueber die Zusammensetzung des einen oder andern dieser verschiedenen Stoffe ist, ausser v. Bibra's Caseïn-Analysen nichts bekannt.

Der Körper, welchen ich mit *Mucin* bezeichne, hat mit keinem der vorgenannten Aehnlichkeit, nur kann es als wahrscheinlich gelten, dass der nach de Saussure gewonnene Rückstand wirklich eine geringe Menge des Mucin neben Pflanzenleim enthält. Die Aehnlichkeit mit dem Pflanzenleim ist sehr gross, doch lässt es sich durch sehr leicht erkennbare Merkmale ohne Schwierigkeit von diesen unterscheiden.

Wenn man den Rest der weingeistigen Lösung, aus welcher Fibrin im Gemenge mit andern Stoffen gefällt ist, concentrirt bis zur Entfernung des grössten Theils des Alkohols, giebt die verbleibende trübe Flüssigkeit durch Erkaltung eine beträchtliche Fällung, die ein Gemenge ist von wenig Fibrin, Mucin und Pflanzenleim; dieselbe ist hellgelb firnissartig und stark seidenglänzend, wenn sie gegen die Glaswände gerieben wird. Ferner enthalten alle Lösungen, welche beim Reinigen und Auswässern des Fibrins erhalten werden, erhebliche Mengen Mucin, etwas Fibrin und Leim.

Nachdem man entwässert, das Fett mittelst Aether vollständig ausgezogen und dann in der Leere zur Trockne gebracht, wurde in 60—70 proc. Alkohol gelöst und der durch Erkaltung erhaltene Niederschlag in gleicher Weise mehrere Male noch mit geringen Mengen solchen Weingeistes behandelt. Die vereinigten Lösungen wurden mit starkem Alkohol vermischt, wobei ein flockiger, bald dicht sich zusammensetzender Niederschlag entstand, gelblich weiss und von bröcklicher Consistenz, während die Flüssigkeit milchig getrübt war, durch etwas ausgeschiedenen Pflanzenleim, der aber zum grössern Theil in Auflösung blieb. Dasselbe Verfahren mehre Male wiederholt, lieferte reines oder möglichst reines Mucin.

Auch die Lösung des Gemenges in sehr verdünnter Essigsäure kann zur Scheidung benutzt werden, indem man durch Zusatz von KO, NaO oder $NH_3$ in geringer Menge bis zur Bildung eines flockigen, sich zusammenballenden Niederschlags Fibrin fällt, dann durch weiteren Zusatz Mucin, das sich in weissen Flocken zu einer losen, leichtflüssigen schleimigen Masse von grauweisser Farbe sich zusammensetzend, abscheidet, man giesst nach einiger Ruhe die Leim und noch etwas Mucin enthaltende trübe Lösung ab, behandelt die Fällung noch mehrere Male in dieser Weise, neutralisirt aber zuletzt den Niederschlag, der Essigsäure enthält, vollständig, wornach er etwas consistenter erscheint, stark seidenglänzend und gelblich weiss, wäscht das essigsaure Alkali mit absolutem Alkohol fort und löst dann in 60proc. Weingeist, die Lösung mit starkem Weingeist fällend.

Von frühern Darstellungen des Pflanzenleims waren mir beträchtliche Mengen eines Präparates geblieben, das ich als unreinen Leim zurückgestellt und vergeblich in mehrere Körper zu spalten versucht hatte, dieselben waren fast reines Mucin.

Als charakteristische Eigenschaften des Mucins führe ich folgende an: Im frischen Zustande ist es von schleimiger Consistenz, schwach gelblich weisser Farbe, etwas durchscheinend, stark seidenglänzend, wenig perlmutterglänzend. Ueber $SO_3$ oder an der Luft trocknet es zu einer hellgelben, klaren, festen und spröden Masse ein, die von vielen feinen Risschen trübe und bröcklich erscheint, sich aber nicht, wie der Pflanzenleim in zusammenhängenden Platten gewinnen lässt. Mit Alkohol entwässert und in der Leere getrocknet bildet es weisse, wenig gelbliche Stücke, die nur geringen Zusammenhang zeigen und weit weniger spröde sind, als in gleicher Weise getrockneter Leim.

In 60—70 proc. Weingeist löst sich Mucin leicht völlig klar und fast farblos auf; die Lösung trübt sich bei ausreichender Menge Weingeist nach dem Erkalten nicht im Geringsten; starker Weingeist von 90—95 p.C. fällt es darauf in Flocken, die sich zu einer bröcklichen gelblich weissen Masse zusammensetzen. Auch von schwächerem Weingeist

wird es beim Erwärmen leicht gelöst, durch Erkaltung aber in um so grösserer Menge wieder abgeschieden, je schwächer der Weingeist ist. Die Fällung durch starken Weingeist in Flocken ist sehr charakteristisch; Leim fällt aus der weingeistigen Lösung in weissen Körnchen, die sich ähnlich dem Stärkemehl am Boden des Gefässes sehr langsam absetzen.

Säuren lösen in der Kälte und Wärme auch in sehr verdünntem Zustande leicht und vollständig zu klaren Flüssigkeiten, $NO_5$ indess nur in der Wärme, Essigsäure und concentr. $SO_3$ mit den bekannten Färbungen, aus der essigsauren Lösung fällen Alkalien bei bleibendem Ueberschuss an Säure die Substanz in weissen schleimigen Flocken, die noch Essigsäure enthalten und zu einem homogenen leichtflüssigen weisslichen Schleim sich vereinigen, bei vollkommner Neutralisation völlig neutral.

Alkalien, die Lösungen der alkalischen Erden lösen bei Kälte und Wärme, auch stark verdünnt, leicht klar auf, meist unter schwach gelblicher Färbung; durch Säuren wird fast alles Mucin wieder gefällt und die meisten Metallsalze geben schleimig-flockige, in Wasser schwer lösliche Niederschläge.

Das Verhalten des *Mucins* gegen reines *Wasser* ist *sehr bezeichnend für die Substanz:* Obwohl nur wenig löslich in Wasser lässt es sich im frischen Zustande schon in der Kälte durch Aufrühren darin so zertheilen, dass eine trübe schleimige Flüssigkeit entsteht, aus welcher sich nach längerer Ruhe unter Klärung das Mucin unverändert wieder absetzt; in der Wärme vollzieht sich diese gleichmässige Mischung von selbst, ohne Veränderung der Substanz; bei Kochhitze aber wird das Wasser *milchig* trübe und erhält sich nach andauerndem Kochen in diesem Zustande wochenlang unverändert, während sich langsam eine zähe flockige Substanz absetzt, die nur zum Theil noch löslich in Weingeist und Essigsäure; nach kurzem Kochen klärt sich die milchige Flüssigkeit in der Regel durch Hinzufügung dieser Agentien noch vollständig auf. Durch längeres Kochen wird hiernach Mucin zersetzt in eine unlösliche und eine in Wasser lösliche Substanz.

Bei der Analyse des Mucins erhielt ich folgende Zahlen. Die Substanz ist bei 130° getrocknet.

1) 0,348 Grm. gaben 0,6905 $CO_2$ und 0,218 HO = 0,1883 C und 0,0242 H.
2) 0,383 Grm. gaben 1,017 Platinsalmiak, entsprechend 0,0637 N.
3) 1,005 Grm. gaben 0,063 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0086 S.
4) 1,010 Grm. gaben 0,068 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0093 S.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

C = 54,11 p.C.
H = 6,90 „
N = 16,63 „
O = 21,48 „
S = 0,88 „

Zu den angeführten Bestimmungen wurde völlig reines Mucin, so rein wenigstens, als ich dasselbe zu gewinnen vermochte, angewandt; zahlreiche Analysen von Präparaten, die noch mehr oder weniger Pflanzenleim enthielten, gaben 53,3—53,8 p.C. C, 16,7—18,0 p.C. N.

Ohne Zweifel ist die Substanz bei den frühern Untersuchungen des Klebers übersehen und, im Gemenge mit Pflanzenleim, wenig Fibrin und Stärke, auch wohl Fett als Pflanzenleim beschrieben worden. Dass für dieselbe der Name Mucin in Anwendung komme, scheint mir durchaus zweckmässig.

Die procentische Zusammensetzung der vier Körper, welche ich als Bestandtheile des Klebers nachgewiesen habe, stelle ich zum Ueberblick nun zusammen; es enthält:

| | Pflanzenleim. | Para-Caseïn. (Legumin.) | Fibrin. | Mucin. |
|---|---|---|---|---|
| C | 52,6 | 51,0 | 54,31 | 54,11 |
| H | 7,0 | 6,7 | 7,18 | 6,90 |
| N | 18,06 | 16,1 | 16,89 | 16,63 |
| O | 21,49 | 25,4 | 20,61 | 21,48 |
| S | 0,85 | 0,8 | 1,01 | 0,88 |

Für 3 dieser Bestandtheile ist der Gehalt an Stickstoff beträchtlich höher, als man für die Proteïnkörper im Allgemeinen und im Durchschnitt annimmt, und damit dargethan, dass die übliche Art und Weise, den Gehalt an Pro-

teïnstoffen zu berechnen, indem man die gefundene Menge N mit 6,25 multiplicirt, wenigstens beim Weizen, erhebliche Ungenauigkeiten in sich schliesst. Dass bei den bisherigen Untersuchungen stets nur Präparate von geringerem Gehalt an N erhalten wurden, erklärt sich zur Genüge aus der Unzulänglichkeit der angewandten Methoden, nach denen die einzelnen Stoffe in wenig reinem Zustande, gemengt insbesondere noch mit Stärke und Fett, nur dargestellt werden konnten.

In welchem Verhältniss der Kleber die einzelnen Körper enthält, kann ich jetzt nur ganz im Allgemeinen angeben, da ich bisher vorzugsweise auf die Darstellung im reinen Zustande meine Aufmerksamkeit richtete, nicht auf Ermittlung des Verhältnisses der Stoffe zu einander; die folgenden Angaben machen daher keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Kleber frisch dargestellt enthält (nach frühern Bestimmungen) 73—75 p.C. Wasser, 25—27 p.C. trockne Substanz. Trockner Kleber gab nach dem Auflösen in Kali an Rückstand, aus Stärke, Schalen und etwas Fett bestehend 12—16 p.C.; stärkehaltiges Para-Caseïn 16—20 p.C. Den Gehalt an Fibrin, Mucin und Leim kann ich nur so bezeichnen, dass, nach oberflächlicher Schätzung, diese Substanzen in ziemlich gleichem Verhältniss, Leim indess wohl in der kleinsten Menge, im Kleber enthalten sind. — Ohne Zweifel ist das Mengenverhältniss der einzelnen Körper im Kleber von verschiedenen Weizensorten stets ein anderes, und nur annähernd dasselbe.

Dem hohen Gehalt an Stärke, die gleichsam eingekapselt ist durch die in Wasser unlöslichen Proteïnkörper und innig mit diesen gemengt, entspricht es vollkommen, dass die Analyse verhältnissmässig niedrige Zahlen für den Gehalt an N liefert; ich fand in einer Probe trocknen und möglichst von Fett befreiten Klebers: 12,7 p.C. N.

Wird der Kleber mit Vermeidung von Wärme in der Leere getrocknet, so behält derselbe alle seine ursprünglichen Löslichkeitsverhältnisse und giebt die obenangeführten Stoffe unverändert; in der Wärme getrocknet löst sich nur ein sehr kleiner Theil seiner Materie in Alkalien, Säuren

und Weingeist auf, welches Verhalten den nun bekannten Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile entspricht.

Mit dem eingehenderen Studium der beschriebenen Proteïnstoffe, hinsichtlich ihres Verhaltens zu Stärke, und mit ihrer Nachweisung in anderen Getreidesaamen, bin ich noch beschäftigt.

krystallisirten Säure lag in 10 Versuchen zwischen 140,1° und 141,5°.

Die Barytsalze der γ- und δ-Säure verändern sich ein wenig bei 150°, das der α-Säure nicht.

Die Schlussfolgerungen, die der Verf. aus den bisherigen Angaben zieht, sind diese:

1) Der Schmelzpunkt der Säuren, welcher bei den verschiedenen Modificationen zwischen 128° und 141° liegt, steigt in dem Maasse, wie mehr Kraft zu ihrer Darstellung aufgewendet worden ist *(with the amount of force expended in their preparation)* und in demselben Verhältniss werden ihre Barytsalze leichter zersetzbar. Das α-Säurehydrat schmilzt zuerst bei 128°, das γ-Säurehydrat bei 136° und das δ-Säurehydrat bei 141°.

2) Ebenso wirkt eine längere Erhitzung auf Erhöhung des Schmelzpunktes der Säure, so dass der von der α- und γ-Säure schliesslich sich der von der δ-Säure nähert.

Das α-saure Barytsalz gewinnt durch kurzes und mässiges Schmelzen die Löslichkeit des δ-Salzes. Die Barytsalze der α- und δ-Säure behalten bei wiederholter Krystallisation keine constante Löslichkeit, dagegen thut diess das γ-Salz.

Ueber die Methode der Schmelzpunktbestimmung sagt der Verf. nichts Specielles, auch nicht darüber, ob er den Argwohn hat, dass bei längerem Schmelzen der Säure kleine Mengen Nebenproducte entstehen, die etwa von Einfluss auf den Schmelzpunkt sein könnten.

---

## LV.

## Untersuchungen über einige Bestandtheile des Roggensaamens.

Von

**H. Ritthausen.**

Der Roggensaamen war schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung verschiedener Chemiker. Von den älteren dieser Untersuchungen sind mir, nach auszüglichen Mit-

theilungen, nur die von Heldt*) und Einhof**) bekannt und beziehen sich diese auf den angeblich im Roggen enthaltenen Pflanzenleim. Aus neuerer Zeit stammen die Mittheilungen von von Bibra***), welcher alle Bestandtheile, die im Weizenkleber von ihm aufgefunden wurden, auch im Roggen gefunden haben will, aber wie ich nachher zeigen werde, ebenso wie die früheren Forscher, nur unreine Präparate unter den Händen gehabt hat. Pflanzenleim ist nicht darin enthalten. Von der Substanz, die er als Pflanzenleim ansah, sind nur Stickstoff- und Schwefelbestimmungen ausgeführt worden, die die Zahlen 15,73, 15,50 und 15,52 für N und 0,973, 0,950 für S ergaben. Analysen des Caseïns wurden, wie es scheint, nicht gemacht, wenigstens nicht mitgetheilt; die in Alkohol und Wasser unlösliche stickstoffhaltige Substanz soll, so wird angenommen, dem Fibrin des Weizens entsprechen, obwohl ihr verschiedene Eigenschaften des Kleber-Fibrins abgehen. Ueber die Eigenschaften des Pflanzenleims u. s. w. bemerkt von Bibra: „Albumin und Pflanzenleim des Roggens sind, wie fast alle anderen aus demselben dargestellten Substanzen, etwas dunkler als jene des Weizens, was von dem Farbestoff der äusseren Schale des Kerns herrührt. Im Uebrigen verhalten sie sich gegen Säuren und andere Reagentien wie jene."

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen des Weizenklebers†), nach welchen derselbe aus vier, sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Proteïnkörpern zusammengesetzt ist, gaben mir Veranlassung, andere Getreidesaamen auf den Gehalt an dem einen oder dem anderen dieser Materien zu untersuchen, und dabei die Natur der in ihnen enthaltenen Proteïnkörper, so weit diess möglich, näher zu bestimmen. Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt, welche ich bis jetzt beim Roggen erhalten habe.

---

*) Löwig, Chemie der organ. Verb. Bd. **1**, p. 526.

**) Franz Schulze, Lehrbuch der organ. Chemie f. Landwirthe, 2. Abth., p. 409.

***) v. Bibra, die Getreidearten und das Brot, p. 291.

†) Dies. Journ. **85**, 113; **86**, 257; **88**, 141; **91**, 296.

## Proteïnstoffe des Roggens.

Die Darstellung solcher Körper aus dem Roggen bietet nicht geringe Schwierigkeiten. Da man weder von feinem Schrot, noch von Mehl, ähnlich wie bei Weizen Kleber gewinnen kann, so sind sie aus dem Gemenge mit einer grossen Masse anderer Substanzen abzuscheiden, und nicht leicht in reinem Zustande, ebensowenig leicht in grösseren Quantitäten darzustellen, besonders erschwerend wirkt hierbei ein in Weingeist lösliches Gummi, das (im Nachfolgenden ist Näheres über dasselbe angegeben), allmählich zwar unlöslich wird, aber kaum vollständig getrennt werden kann. Stark braun gefärbte stickstoffhaltige Materien ferner hängen den Proteïnkörpern hartnäckig an. Da kalter Weingeist nur wenig löst, auch wenn ihm geringe Mengen Säuren (Essigsäure, Weinsäure z. B.) zugesetzt sind, so muss ausgekocht werden, unzweifelhaft wird aber bei der Hitze von 85—90° C. ein Theil der löslichen Substanz durch die Wirkung der Wärme, ähnlich wie beim Kleber, in unlösliche Modification übergeführt. In kalihaltigem Wasser lösen sich wohl namhafte Quantitäten auf, und ist aus dieser Lösung das nachfolgend beschriebene Para-Caseïn zu gewinnen, doch erhält man sehr viel Flüssigkeit, aus welcher sich durch Fällung nicht viel ergiebt; Concentration durch Eindampfen im Wasserbade kann aber wegen der hierbei eintretenden Veränderung der gelösten Substanzen nicht angewendet werden, selbst wenn man mit Essigsäure schwach übersättigt hat. — Nach mancherlei, mit mehr oder weniger Erfolg gekrönten Versuchen bin ich bei folgenden Behandlungsweisen stehen geblieben, bei deren Anwendung es gelang 2 Stoffe darzustellen, deren einer am meisten mit dem Mucedin des Weizens übereinkommt, der andere aber die Zusammensetzung des Para-Caseïns (Legumin) hat; *Pflanzenleim* und *Kleber-Fibrin* habe *ich nicht auffinden* und *nachweisen können.*

### a) Para-Caseïn oder Gluten-Caseïn (Legumin).

Die Darstellung dieser Substanz ist verhältnissmässig einfach. Feines Roggenschrot wird mit viel Wasser, das in 1000 Th. 2 Th. Kalihydrat enthält, übergossen und der Ein-

wirkung desselben bei der Temperatur von 1—2° C. mehrere Tage hindurch, die ersten 24 Stunden unter häufigem und heftigem Umrühren, überlassen. Die unlöslichen Massen setzen sich nach etwa 3—4 Tagen vollständig ab; die bräunlich-gelbe, völlig klare Lösung über denselben wird mit dem Heber abgezogen, erforderlichen Falls zur Abscheidung von Kleienresten noch filtrirt und dann mit Essigsäure sehr schwach übersättigt. Es scheidet sich, hat man nur geringen Ueberschuss an Säure angewendet, eine grauweisse schleimige flockige Substanz ab, die man, nachdem sie sich in längerer Zeit abgesetzt hat und die Mutterlauge mit dem Heber weggenommen ist, mit starkem Weingeist mischt und nach mehrfach wiederholtem Behandeln mit solchem, durch absoluten Alkohol möglichst vollständig entwässert, wenn nöthig, nun noch mit Aether digerirt und den Rest des Aethers mit absolutem Alkohol hinwegnimmt, zuletzt, wenn durch Filtriren der Alkohol möglichst beseitigt ist, in der Leere über Schwefelsäure trocknet. Zur Abkürzung des Trocknens in der Leere kann auch durch feines Leinen filtrirt und ein grosser Theil des Alkohols durch Auspressen mit der Hand zuvor entfernt werden; man hat dann aber die Substanz möglichst rasch in den Trockenapparat zu bringen, da sie in Berührung mit feuchter Luft sich schwärzlich färbt. Bei der Behandlung mit Alkohol, welche in gewöhnlicher Zimmertemperatur geschehen kann, verliert die Masse ihre anfängliche schleimige Consistenz, und schrumpft zu kleinen, aber sehr voluminösen lockeren Flöckchen zusammen, zugleich werden durch die anfangs sehr verdünnten weingeistigen Lösungen sonst vorhandene Stoffe in Lösung erhalten und mit jenen beim Abgiessen oder Abnehmen mit dem Heber von der decantirten Substanz weggeschafft. Immer habe ich bis zuletzt mittelst Decantiren ausgewaschen.

Um eine möglichst gute Ausbeute an Material zu gewinnen, muss das Roggenschrot mehrere Male mit K haltigem Wasser bei der oben angegebenen Temperatur behandelt werden; doch ist schon bei der 3. Portion die Menge der durch Essigsäure gefällten Substanz gering.

Die Substanz bildet in der Leere, ohne dass sie vorher

ausgepresst worden ist, völlig getrocknet, eine lose zusammenhängende, scheinbar homogene Masse von gelblich-grauer Farbe und mit erdigem Bruch; vor dem Trocknen ausgepresst ist sie bröcklich und sieht weiss-schmutzig-grau oder bläulich-grau aus, in Folge wohl der wenn auch kurz andauernden Berührung mit feuchter Luft.

Zur Bestimmung des C und H verbrannte ich im Platinschiffchen mit darüber geleitetem Luft-, später Sauerstoffstrom; bei allen Analysen blieb im Schiffchen 2—3 Mgrm. einer mineralischen Substanz, in Form eines geschmolzenen klaren Tröpfchens zurück, vielleicht, zufolge eines geringen Gehalts der Substanz an Phosphor, — Phosphorsäure. Stickstoff bestimmte ich in bekannter Weise durch Auffangen des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Klauge. Schwefel ist wie früher bei den Proteïnstoffen des Weizens durch Schmelzen mit reinem Kalihydrat und Salpeter bestimmt worden. Substanz bei 125—130° getrocknet.

Es wurde erhalten von

1) 0,295 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,550 $CO_2$ = 0,150 C und 0,1835 HO = 0,0204 H.
2) 0,2805 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,526 $CO_2$ = 0,1434 C und 0,169 HO = 0,0188 H.
3) 0,285 Grm. Substanz mit 0,002 Grm. Asche 0,532 $CO_2$ = 0,1451 C und 0,165 HO = 0,0183 H.
4) 0,4635 Grm. Substanz 0,090 $NH_3$ = 0,074 N.
5) 0,751 Grm. Substanz 0,057 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0782 S.

Eine geringe Menge phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die aber nicht gewogen ist, wurde in einem besonderen Versuch mit 1 Grm. Substanz aus der Schmelze mit Kali und Salpeter erhalten.

Nach diesen Resultaten berechnet sich für aschefreie Substanz:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 51,1 | 51,4 | 51,2 | — | — | p.C. | 51,23 |
| H | 6,9 | 6,7 | 6,5 | — | — | „ | 6,70 |
| N | — | — | — | 15,96 | — | „ | 15,96 |
| S | — | — | — | — | 1,04 | „ | 1,04 |
| O | — | — | — | — | — | „ | 25,07 |

Hiernach kommt diese Substanz des Roggens in ihrer Zusammensetzung *fast genau* mit dem *Para-Caseïn des Klebers*, das man auch wohl mit *Gluten-Caseïn* bezeichnen kann, überein, ebenso mit dem Legumin nach verschiedenen Analysen von Rüling und Norton, von denen ich einige anführe:

| | Gluten-Caseïn | | Legumin der Erbsen | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | a) des Weizens*) | b) des Roggens nach Ritthausen | c) nach Rüling**) | d) Desgl.**) | e) nach Norton***) |
| C | 51,0 | 51,23 | 50,68 | 50,51 | 50,72 |
| H | 6,7 | 6,70 | 6,74 | 6,93 | 6,56 |
| N | 16,1 | 15,96 | 16,50 | 16,58 | 15,77 |
| O | 25,4 | 25,07 | 25,60 | 25,42 | 23,87 |
| S | 0,8 | 1,04 | 0,48 | 0,56 | 0,77 |
| | | | | | 2,31 Phosphor. |

Die Analysen der verschiedenen Forscher über Legumin haben allerdings so mannigfaltige und so sehr abweichende Resultate gegeben, dass man unmöglich annehmen kann, sie haben ein und dieselbe Materie und immer reine Substanzen unter den Händen gehabt; 50,5 p.C. und 54,3—55,05 p.C. C, 14,0 und 18,77 p.C. N, sind zu verschiedene Zahlen, als dass man sie für ein und dieselbe Materie gelten lassen darf. Ich wählte darum zur Vergleichung mit der Zusammensetzung des Gluten-Caseïns die Analysen solcher Materien aus, die, so weit man ersehen kann, mit diesem, wenn auch nicht identisch, doch nahezu übereinstimmend sind.

Das getrocknete Gluten-Caseïn des Roggens ist völlig unveränderlich an der Luft, aber mit Wasser angefeuchtet, färbt es sich bald dunkel und verwandelt sich zuletzt in eine dunkelbraune hornartige Masse†). Das Caseïn des Weizens

*) Dies. Journ. **91**, 303.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. **58**, 303. (Nach Gerhardt, Traité de chim. organ. **4**, 490.)

***) Sillim. Amer. Journ. [2] **5**, 22; Liebig und Kopp, Jahresbericht **1**, 845.

†) Eine solche Dunkelfärbung ist schon von Einhof beobachtet worden, derselbe hielt aber die Substanz für Eiweiss. Schulze sagt bei Anführung der Untersuchungen Einhof's: „Wird die wässerige Lösung von Roggenmehl bis nahe zum Kochen erhitzt, so coagulirt das darin gelöst enthaltene Eiweiss und setzt sich in käsigen Flocken ab, welche nach dem Trocknen ein schwärzliches Ansehen darbieten."

zeigt ein ähnliches Verhalten, färbt sich aber bei derselben Behandlung weniger dunkel. In den nachstehend angegebenen Reactionen stimmen beide meist ganz überein.

Es wird nach dem Trocknen, weder von kaltem noch warmem Wasser, darin nur zu voluminösen Flocken aufquellend, gelöst, ebensowenig von Weingeist jeder Concentration. Dagegen löst es sich schon in der Kälte, obwohl langsam, völlig klar in kali-, natron- oder ammoniakhaltigem Wasser (mit 0,1—0,2 p.C. $\dot{K}\dot{H}$) zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit*), aus welcher es durch Säuren, bis zu sehr schwach saurer Reaction hinzugefügt, unverändert wieder in grauweissen schleimigen Flocken gefällt wird.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst unvollständig in der Kochhitze unter Bildung gelblichweisser Flocken; die gelbe Lösung färbt sich mit Kali übersättigt braungelb.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure quillt die Substanz zunächst zu schleimigen schwarzbraunen Flocken auf, löst sich dann aber allmählich zu einer braunen Flüssigkeit mit Stich ins Violette; Wasser fällt daraus schmutzig blaugraue Flocken.

In sehr verdünnter Essigsäure erfolgt zuerst Aufquellung zu bräunlichen voluminösen Flocken, die sich dann schon in der Kälte zum Theil, in der Kochhitze aber ziemlich vollständig zu einer trüben bräunlichgelben Flüssigkeit lösen, aus welcher durch Uebersättigung mit $\dot{K}$ oder $NH_3$ unveränderte Substanz gefällt wird; Ferro- und Ferridcyankalium fällen in dieser Lösung ebenfalls. Theilweise Lösung in verdünnter Essigsäure erfolgt auch dann noch, wenn man die Substanz vorher kurze Zeit mit Wasser gekocht hat; es ist dann nur ein grösserer Theil unlöslich und die Fällungen durch Kali oder Ammon sind käsig-flockig, so dass angenommen werden kann, es werde durch Kochen der Cohäsionszustand geändert. Bei längerem Kochen mit Wasser geht diese Löslichkeit in Säuren und auch Alkalien fast vollständig verloren. Essigsäurehaltiger Weingeist löst geringe Mengen Substanz auf.

*) Eine solche Lösung zeigte sich, in zugestöpseltem Glase bei Zimmertemperatur aufbewahrt, nach 3 Wochen noch völlig unverändert.

Im Allgemeinen scheint es, dass sich die frisch gefällte Substanz leichter und in grösserer Menge löst als die getrocknete, da z. B. bei Fällung mit Essigsäure ein nicht grosser Ueberschuss der letzteren hinreicht, die Fällung sofort wieder aufzulösen.

Die Lösung in alkalihaltigem Wasser kann zur Gewinnung von mancherlei Verbindungen mit Metalloxyden oder deren Salzen benutzt werden; die Fällungen sind voluminös und schleimigflockig. Ferro- und Ferridcyankalium *fällen nicht;* Salmiaklösung und ein Gemisch von Magnesiasulfat mit Salmiak geben nicht in der Kälte, dagegen beim Kochen weisse käsige Niederschläge, ebenso Lösungen von Kalksalzen.

Schwefelsäurehydrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, bewirkt nach kurzem Kochen, ebenso wie bei Gluten-Caseïn des Weizens, Lösung zu einer tiefbraungelben klaren Flüssigkeit; da sich nun unter denselben Bedingungen Pflanzenleim, Mucin und Glutenfibrin mit *schwach violettrother* Farbe auflösen, nach Zusatz aber von etwas Gummi oder Zucker eine ähnliche Braunfärbung zeigen, freilich unter Abscheidung schwarzbrauner Flocken, so war ich geneigt, die als Gluten-Caseïn beschriebenen Materien für Gemenge eines jener Stoffe mit irgend einem Kohlenhydrat zu halten. Man wird indess bei dem sonstigen Verhalten derselben genöthigt, sie als eigenthümlichen reinen Körper zu betrachten, der die Eigenschaft besitzt, sich abweichend von andern Proteïnstoffen, mit dieser Farbe in Schwefelsäure zu lösen. Weiteren Untersuchungen muss vorbehalten bleiben, zu ermitteln, ob das Pflanzen-Caseïn der Leguminosen sich ebenso verhält.

Die Nachweisung nun eines mit dem Bestandtheil der Leguminosen übereinstimmenden, diesem mindestens sehr ähnlichen Körper in Weizen und Roggen hat insofern wohl einiges Interesse, als hiermit die Annahme fällt, es sei das Pflanzen-Caseïn oder Legunim den Saamen der Leguminosen eigenthümlich und nur in diesen enthalten; dasselbe scheint vielmehr ebenso allgemein verbreitet zu sein, als Albumin, wenigstens in den Saamen der Getreidearten.

Ich erhielt aus dem Roggenschrot wenig über 1 p.C. an

fällten Niederschlägen fand ich am besten, sie zusammen wiederum in Essigsäure zu lösen und durch fractionirte Fällung nochmals zu scheiden; Behandlung mit Weingeist von verschiedener Stärke führt nicht zum Ziel.

Die tiefbraunroth gefärbte Materie in den erhaltenen Niederschlägen suchte ich zwar zu isoliren, aber, wie ich glaube, ohne besonderen Erfolg; sie löst sich in 60 pctg. Weingeist vollständig auf mit tiefbraunrother Farbe, in Essigsäure nicht völlig klar mit schmutzig dunkelgrüner Farbe in auffallendem, und röthlichbrauner in durchfallendem Licht. Sie enthält Stickstoff; ich fand in zwei Analysen 8,3 und 9,7 p.C. N, wonach ich annehmen musste, dass die angewandte Substanz ein Gemenge sei.

Zur Beurtheilung der Reinheit des dargestellten Productes, sofern es eine Beimischung von Gummi, Dextrin oder eines anderen Kohlenhydrats betrifft, sind folgende Reactionen recht brauchbar und leisteten gute Dienste:

1) Das Verhalten derselben gegen reine Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, nach kurzem Kochen; sofern sie frei sind von Gummi und ähnlichen Körpern, lösen sie sich bald mit blassrother oder schwach rosarother Farbe völlig klar auf, mit diesen gemengt mehr oder weniger dunkelbraun und unter Bildung schwarzer Flocken, die sich nach Verdünnung mit Wasser langsam zu Boden setzen. Pflanzenleim, Mucin und Glutenfibrin aus Weizen in reinem Zustande lösen sich mit geringer violettrother Färbung auf.

2) Das Verhalten der essigsauren Lösungen gegen wenig schwefelsaures Kupferoxyd und Kali; wenn die Substanz frei ist von Dextrin und Zucker, färbt sich die Lösung nach geringem Erwärmen schön violettroth, bei Anwesenheit dieser aber um so tiefer blau, ohne dass beim Kochen Reduction eintritt, je mehr davon vorhanden ist.

Zur endgültigen Entscheidung über die Reinheit ist die Elementaranalyse indess unentbehrlich; ich habe sie oft anwenden und namentlich Stickstoffbestimmungen in grosser Zahl ausführen müssen, die, das sei hier gleich bemerkt, immer unter Anwendung titrirter Schwefelsäure ausgeführt sind.

Es ist mir nun *nicht gelungen, mehrere,* in *Zusammensetzung* und *Eigenschaften* wesentlich *verschiedene* Stoffe zu gewinnen; vielmehr zeigen die aus dem 1. und die aus dem 2. und 3. Niederschlage der ursprünglichen Lösung dargestellten reinen Substanzen sich so ähnlich und kommen in ihrer Zusammensetzung so nahe überein, dass ich sie, trotz einiger Verschiedenheiten, für identisch erklären muss. Bei sorgfältiger Erwägung ihrer einzelnen Reactionen ergiebt sich ferner, dass sie keinem der Stoffe im Weizenkleber vollkommen gleichen, am meisten aber dem Mucedin; ich trage daher kein Bedenken, die *in Alkohol lösliche Substanz des Roggens als Mucedin* zu bezeichnen.

Die Elementaranalysen von den reinen Präparaten ergaben folgende Resultate:

Die Substanz zu den Bestimmungen 1, 2 und 7 ist aus dem 1. Niederschlage dargestellt, die Substanz zu 3 und 5 aus dem 2. und 3. Niederschlage und zu 6 ist von einer anderen, mit Weingeist aus Roggen bereiteten Lösung gewonnen. Getrocknet bei 125—130° C.

1) 0,2795 Grm. Substanz gaben 0,547 $CO_2$ = 0,1492 C, 0,169 HO = 0,0188 H, 0,0015 Grm. Asche.
2) 0,3025 Grm. Substanz gaben 0,5915 $CO_2$ = 0,1613 C, 0,182 HO = 0,0202 H, 0,001 Grm. Asche.
3) 0,286 Grm. Substanz gaben 0,563 $CO_2$ = 0,1535 C, 0,179 HO = 0,0199 H.
4) 0,422 Grm. Substanz gaben 0,0708 N.
5) 0,282 Grm. Substanz gaben 0,0477 N.
6) 0,3355 Grm. Substanz gaben 0,0565 N.
7) 0,660 Grm. Substanz gaben 0,024 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0033 S.

Nach Abrechnung der Asche erhält man folgende Procentzahlen:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | | Mittel | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 53,67 | 53,50 | 53,67 | — | — | — | — | p.C. | 53,61 | p.C. |
| H | 6,73 | 6,70 | 6,95 | — | — | — | — | „ | 6,79 | „ |
| N | — | — | — | 16,78 | 16,91 | 16,84 | — | „ | 16,84 | „ |
| O | — | — | — | — | — | — | — | „ | 22,26 | „ |
| S | — | — | — | — | — | — | 0,50 | „ | 0,50 | „ |

Die Zusammensetzung für Mucedin des Weizens und Roggens ist demnach wie folgt:

| | Weizen | Roggen |
|---|---|---|
| C | 54,11 | 53,61 |
| H | 6,90 | 6,79 |
| N | 16,63 | 16,84 |
| O | 21,48 | 22,26 |
| S | 0,88 | 0,50 |

Einige noch anzuführende Bestimmungen mögen nur dazu dienen, die Erfolge der angewendeten Verfahren zur Reindarstellung der Substanz näher zu beleuchten.

Die 1. Fällung aus der alkoholischen Lösung enthielt nach dem Entfetten und Umkrystallisiren aus Weingeist 15,5 p.C. N; die 2. Fällung, d. h. die nach Abdestilliren des Weingeistes erhaltene 13,73 p.C. N; die 3. Fällung, bei weiterem Concentriren, 16,03 p.C. N. Der 2. Niederschlag nun gab bei partieller Fällung seiner essigsauren Lösung als erstes Product ein Gemenge mit 14,2 p.C. N, als zweites Mucedin mit 16,78 p.C. N.

Da ich in den späteren Ausscheidungen der ursprünglichen Lösung Pflanzenleim vermuthete, so habe ich vielfach die Zerlegung der gereinigten Producte versucht in der Weise, wie sie mir zur Gewinnung von Pflanzenleim aus Kleber gedient hatten. Ich erhielt so aus Substanzen mit 16,6—16,7 p.C. N Fällungen von gleichem N-Gehalt, bei Anwendung einer weniger reinen Substanz eine solche mit 52,97 C, 6,88 H, 16,65 N, in einem anderen Falle bei fractionirter Fällung aus essigsaurer Lösung mit K wieder eine Materie mit 53,2 C, 7,1 H, 16,44 N. Nach diesen und vielen anderen ähnlichen Resultaten musste die Meinung, dass auch etwas Pflanzenleim vorhanden sein könnte, ganz aufgegeben werden.

Von den Eigenschaften des Roggen-Mucedins, die im Wesentlichen mit denen der gleichen Substanz des Weizens übereinstimmen, verdienen folgende noch besonders erwähnt zu werden.

Es ist in *heissem Wasser ziemlich löslich*; das Ungelöste vertheilt sich darin, ohne Klumpen zu bilden, so gleichmässig, dass die Lösung milchig trübe erscheint, setzt sich aber beim Erkalten bald wieder ab, ohne wesentliche Aenderung seiner Löslichkeitsverhältnisse, wenn man nur kurze Zeit gekocht hat. Verdünnte Essigsäure z. B. löst dann noch fast völlig

klar, Alkalien fällen aber die Substanz von anderer, als der ursprünglichen Consistenz; die Fällung ist zäher und zusammenballend. Anhaltendes Kochen bewirkt theilweise, zuletzt völlige Umwandlung in unlösliche Modification, vermuthlich unter Zersetzung. Die heiss filtrirte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten unter allmählicher Abscheidung zäher Flöckchen, während ein Rest gelöst bleibt. In der Lösung konnte weder saure noch alkalische Reaction nachgewiesen werden. Weingeist von 30 p.C. Tr. löst in der Kälte nur wenig auf, die Löslichkeit wächst aber beträchtlich bis zur Stärke des Weingeistes von etwa 60—65 p.C., so dass eine heiss bereitete Lösung in diesem nur dann nach dem Erkalten eine Fällung giebt, wenn sie sehr concentrirt ist und stark abgekühlt wird, und nimmt mit steigender Concentration wieder ab; es wird daher durch Zusatz von Alkohol zu der oben erwähnten Lösung ein grosser Theil der Substanz ausgefällt. Die auf irgend eine Weise aus weingeistiger Lösung ausgeschiedene Substanz ist in Consistenz, Durchsichtigkeit und Farbe, je nach der Stärke des Weingeistes, in dem gelöst war, etwas verschieden, bildet meist eine röthlichgelbe, durchscheinende und lose zusammenhängende, gallertähnliche Masse, die bisweilen deutlich flockig erscheint, bisweilen auch, namentlich bei Fällung aus gesättigter Lösung durch Alkohol, sich allmählich als völlig homogene durchscheinende Schicht absetzt. Mit Alkohol übergossen und der entwässernden Wirkung desselben einige Zeit ausgesetzt, erstarrt diese gallertähnliche Substanz zu einer gelblichgrauen undurchsichtigen, nach dem Trocknen in der Leere ziemlich harten und schweren Masse.

Weingeistige Lösung über $SO_3$ langsam bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, liefert einen bräunlich rothgelben, durchsichtigen Rückstand, der dem in gleicher Art getrockneten Pflanzenleim, mehr noch dem Mucedin des Weizens, ähnlich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse für verdünnte organische Säuren und für Alkalien sind wie die des Mucedins aus Weizen. Sehr stark verdünnte Lösung in alkalischem Wasser giebt, mit Säuren neutralisirt, keinen Niederschlag.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht löst in der Hitze, unter schwacher Entwickelung von rothen Dämpfen, zu einer

klaren, nach dem Erkalten mit Ausscheidung weisslicher Flocken sich trübenden gelben Flüssigkeit.

Schwefelsäure, verdünnt mit 1 Vol. Wasser, giebt beim Kochen eine *völlig klare, röthliche* Lösung, die, erkaltet, auch durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt wird.

Eine sehr schwach saure, essigsaure Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul in *weissen Flocken* gefällt.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass die aus der weingeistigen Abkochung des Roggens zuerst gefällte Substanz sich in ihrer Consistenz von den später erhaltenen Producten unterscheidet, da sie im frischen, wie im getrockneten Zustande zäher und fester ist und damit dem Glutenfibrin sich nähert; da nun die weingeistige Lösung während der Verdampfung bei einer gewissen Concentration auch Häutchen bildet, so ist die Aehnlichkeit mit Glutenfibrin in der That sehr gross. Einige andere Eigenschaften jedoch unterscheiden die Substanz unzweifelhaft von diesem und die Abweichung in der Zusammensetzung ist grösser, als im Vergleich zu Mucedin. Die Aenderung der Consistenz muss demnach als Wirkung des anhaltenden Kochens mit starkem Weingeist angesehen werden.

---

Vergleicht man die Resultate der vorstehenden Untersuchung mit denen, die von Bibra und Heldt erhalten haben, so kann es einem Zweifel nicht unterliegen, dass die Materien, die Beide als Pflanzenleim des Roggens beschrieben, zum Theil sehr unrein und Gemenge von Mucedin mit Gummi, Fett und Farbstoff u. s. waren. Nach Heldt*) z. B. ist die Zusammensetzung des in Weingeist Löslichen:

| | | |
|---|---|---|
| C | = 56,38 | 56,15 |
| H | = 7,87 | 8,06 |
| N | = 15,83 | 15,83 |
| O + S | = 19,92 | 19,96 |

der Gehalt an C und H hiernach so hoch, dass er nur durch einen namhaften Gehalt an Fett erklärt werden kann. Hiermit stimmen die weiteren Angaben über das Verhalten des analysirten Körpers vollkommen überein. von Bibra theilt

*) Nach Löwig, Chemie d. org. Verb. 1, 527.

nur die schon eingangs erwähnten N-Bestimmungen mit und nimmt, ohne diese Annahme weiter zu begründen, vollkommene Uebereinstimmung mit Pflanzenleim des Weizens an, die indessen in Wirklichkeit nicht existirt.

Demnächst habe ich nun noch die Resultate einiger Untersuchungen über ein in Weingeist lösliches, dem Pflanzenschleim ähnliches Gummi, ferner über einige Fettkörper des Roggens und über Buttersäuregährung des Roggenmehls mitzutheilen.

Den 28. December 1866.

---

## LVI.

## Ueber die Glutaminsäure.

Von

**H. Ritthausen.**

Aus einer kurzen Mittheilung in Bd. **99**, p. 6—7 dies. Journ. ist bereits bekannt, dass ich durch Kochen des Klebers mit Schwefelsäure eine neue stickstoffhaltige Säure erhalten habe, welcher ich den Namen *Glutaminsäure* gab.

Ich benutzte zur Gewinnung von Zersetzungsproducten der Kleberbestandtheile zunächst den Rückstand, welcher bei der älteren, von mir anfänglich angewandten Methode der Zerlegung des Klebers, Auskochen mit Weingeist, verblieben war, der unter der Bezeichnung *Pflanzenfibrin* bekannt und wie ich nachwies*), ein Gemenge mehrerer, theils in unlösliche Modificationen umgewandelter, theils zersetzter Proteïnkörper ist, mit etwas Stärke, Fett und Kleienresten. Je 2 Th. der im Wasserbade getrockneten hornartigen Substanz wurden mit 5 Th. Schwefelsäurehydrat und 13 Th. Wasser 20 bis 24 Stunden gekocht unter häufigem Ersatz des verdampften Wassers oder wie bei späteren Versuchen in der Art, dass die Kochflasche mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden war und die verdichteten Dämpfe in die Flasche zurückflossen. Die hierbei erhaltene schwarzbraune Flüssigkeit, von darin schwimmenden Klümpchen verkohlter Stoffe

*) Dies. Journ. **91**, 304.

filtrirt, wurde mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction gemischt, Gyps und überschüssiger Kalk abfiltrirt, der Rückstand nochmals ausgekocht und die gesammte Flüssigkeit nun bis zu etwa $^2/_3$ des anfänglichen Volumens im Wasserbade eingedampft. Nach Filtration der abgeschiedenen kohlensauren und schwefelsauren Kalkerde, fällte man eine grosse Menge noch gelöster Kalkerde durch Oxalsäure vollständig aus, entfernte die überschüssige Säure durch Kochen mit kohlensaurem Blei, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelte und viel Bleioxyd sich löste und das im Filtrat gelöste Blei durch SH, dampfte dann aber die verbliebene saure Lösung im Wasserbade bis zu kleinem Volumen ein.

Aus der braunen, stark sauren Lösung fand man nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge krystallinischer Substanz abgeschieden, die abfiltrirt und durch Pressen möglichst von Mutterlauge befreit, beim Auflösen in heissem Wasser, Tyrosin als Rückstand liess, während aus der erkalteten Lösung eine aus harten, glänzenden, etwas gelb gefärbten Krystallen bestehende Krystallisation erhalten wurde. Die Mutterlauge eingedampft bis zur Syrupsconsistenz schied bei mehrwöchentlichem ruhigen Stehen noch eine namhafte Menge rundlicher, hohler, weisser Knollen ab, die auf dem Filter gesammelt und zwischen Papier gepresst sich leicht und vollständig in heissem Wasser lösten; auch diese Lösung gab nach einiger Zeit eine der früheren gleiche Krystallisation, untermengt jedoch mit Kugeln, Knollen oder weichen Blättchen von Leucin.

Die Krystalle löste man nochmals in kochendem Wasser, zur Entfärbung unter Zusatz von gereinigter Thierkohle; die Substanz krystallisirte hiernach bei mehrtägiger Ruhe in farblosen, klaren, stark glänzenden Krystallen von beträchtlicher Härte. Aus den beim Umkrystallisiren verbliebenen Flüssigkeiten konnte durch Eindampfen noch mehr davon gewonnen werden, freilich gemengt mit viel Leucin, von dem sie durch Digeriren mit warmem Wasser oder warmem 30procentigen Weingeist getrennt wurde; Leucin löst sich leicht und schnell in diesem auf, während der grössere Theil an Glutaminsäure ungelöst bleibt, die, ist die Leucin-

lösung abgegossen, hiernach sich leicht aus kochendem, schwachen, etwa 30procentigen Weingeist umkrystallisiren lässt.

Ich hielt diese schön krystallisirte Substanz anfänglich für Glycin oder Glycocoll, erkannte aber bald, dass sie, von diesem völlig verschieden, ein bisher unbekanntes Zersetzungsproduct der Kleber-Proteïnstoffe ist. Da die Ausbeute aus den angewandten Rückständen verhältnissmässig gering war, für etwa 1 Pfd. derselben ca. 6—7 Grm., so glaubte ich von einem oder dem anderen der durch Weingeist gelösten Proteïnstoffe des Klebers mehr zu erhalten und unterwarf zunächst eine Partie Mucedin, die noch etwas Pflanzenleim enthielt, derselben Behandlungsweise. 10,6 *Grm. lufttrockner Substanz*, *mit* ca. 11 p.C. Feuchtigkeit, gaben hierbei 2,6 *Grm. fast reine Glutaminsäure* und $^1/_2$ *Grm. leucinhaltige Säure*, so dass die Ausbeute *über* 30 *p.C. des Materials betrug.* Da nun Mucedin beim Kochen mit $SO_3$ eine nur sehr wenig gefärbte Flüssigkeit giebt, die Krystallisationen demnach sofort farblos erhalten werden, so ist dasselbe zur Darstellung der Säure vorzüglich geeignet; es darf auch die Vermuthung ausgesprochen werden, dass das in den angewandten Rückständen noch enthaltene Mucedin die Säure geliefert hat. Aus *dem Mucedin des Roggens* erhielt ich ebenso beträchtliche Mengen Säure; doch da mir ein Theil derselben vor der Wägung verloren ging, kann ich die Ausbeute nicht genauer angeben, ich schätze sie indessen auf 25—30 p.C. Ausser der Säure fand sich, bei Anwendung von reinem Mucedin, nur *etwas Leucin* und eine unkrystallisirbare, sehr hygroskopische Substanz, die noch nicht näher untersucht ist, *keine Spur von Tyrosin.* Ob nun Glutenfibrin, das dem Mucedin in seiner Zusammensetzung sehr nahe steht, ebenfalls Glutaminsäure erzeugt, habe ich aus Mangel an genügendem Material bis jetzt nicht ermitteln können.

Die Glutaminsäure löst sich in Wasser und wässerigem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur in nicht grosser Menge auf; zur Lösung von 1 Th. Säure in Wasser von 16° C. sind 100 Th., in Weingeist von 32 p.C. Tr. bei 15° C. 302 Th. desselben, von 80 pretg. Weingeist, bei derselben Temperatur

dagegen 1500 Th. erforderlich *). Die Löslichkeit ist bei Kochhitze erheblich grösser, doch nicht für starken Weingeist, der nach dem Erkalten der Lösung eine nur geringe Krystallisation liefert. Alkohol und Aether lösen nicht auf.

Die Lösungen in Wasser und schwachem Weingeist schmecken und reagiren stark sauer, zersetzen schon in der Kälte, leichter noch in der Wärme fast alle kohlensauren Salze unter lebhafter Kohlensäureentwickelung; im Nachgeschmack ist die Säure etwas adstringirend und erinnert dabei, wie ich schon früher bemerkt habe, entfernt an den Nachgeschmack einer geringen Menge von concentrirtem Fleischextract.

Aus der wässerigen und weingeistigen Lösung krystallisirt die Substanz, wenn sie heiss nicht gesättigt sind, langsam und erst nach längerer Zeit aus; die Krystallisation beginnt selbst bei starker Abkühlung nicht selten erst nach Tagen, verläuft darnach aber ziemlich rasch und immer erhält man prächtig glänzende, wasserklare Krystalle. Concentrirt man heisse Lösungen bis zur Bildung einer Krystallhaut und erkaltet dann, so bilden sich weisse, aus kleinen glänzenden und knirschenden Krystallen bestehende Rinden, leicht von ähnlichen Abscheidungen des Leucins zu unterscheiden; mitunter sind die kleinen Krystalle blättrig, meist aber scheinen sie kleine Prismen zu bilden. Aus der weingeistigen Lösung erhält man im Ganzen nicht so schöne und gut ausgebildete Krystalle, wie aus der Lösung in Wasser. Herr Prof. Werther hat auf meine Bitte an einigen Kry-

---

*) Diese Zahlen wurden in der Weise ermittelt, dass man gepulverte Substanz mit den verschiedenen Flüssigkeiten bei den oben angegebenen Temperaturen längere Zeit in Berührung liess, bei Wasser 36 Stunden, bei Weingeist 9 Tage, und öfters umschüttelte, zuletzt klar filtrirte Lösung abwog und verdampfte. Es hinterliessen hierbei:

6,339 Grm. wässerige Lösung 0,063 an Rückstand,
Verhältniss 1 : 100.

9,686 Grm. Lösung in 32 pctg. Weingeist 0,032 an Rückstand,
Verhältniss 1 : 302.

12,217 Grm. Lösung in 80 pctg. Weingeist 0,008 an Rückstand,
Verhältniss 1 : 1500.

stallen durch Messung ermittelt*), dass sie meist *mehr oder weniger verzerrte Rhombenoctaëder sind.*

Die Krystalle sind wasserfrei und können, ohne sich zu verändern, bis 100° erhitzt werden. Bei 130° C. färben sie sich wenig gelb, die Substanz wird weich und schmilzt, nicht ganz unzersetzt, zwischen 135—140° C. Die geschmolzene Säure ist gewöhnlich gelb bis gelbbraun gefärbt, bleibt auch nach dem Erkalten längere Zeit hindurch weich und erstarrt dann langsam krystallinisch. Bis zu höheren Temperaturen erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung gelber, alkalisch reagirender Oeltröpfchen mit Hinterlassung voluminöser stickstoffhaltiger Kohle und Entwickelung eines eigenthümlichen, verbrennendem Horn ähnlichen Geruchs. — Die Säure ist trocken geruchlos; erhitzte wässerige Lösung jedoch zeigt einen eigenthümlich sauren Geruch, wonach auf einen geringen Grad von Flüchtigkeit der Substanz geschlossen werden darf. — Die Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation habe ich bis jetzt nicht näher studirt.

Die Analyse der freien Säure ergab nachstehende Resultate.

1, 2, 3, Glutaminsäure aus dem sogenannten Pflanzenfibrin, in Wasser umkrystallisirt, Krystalle etwas gelb gefärbt.

4 und 5, Glutaminsäure aus Weingeist umkrystallisirt, Krystalle farblos.

6, Glutaminsäure, wenig Leucin enthaltend, aus Mucedin des Weizens.

7 und 8, Glutaminsäure aus unreinem Mucedin des Roggens, etwas Leucin enthaltend, 6—8 aus Weingeist umkrystallisirt.

1) 0,168 Grm. gaben 0,2465 $CO_2$ = 0,0672 C und 0,092 HO = 0,0102 H.
2) 0,1605 Grm. gaben 0,243 $CO_2$ = 0,066 C und 0,093 HO = 0,0103 H.
3) 0,295 Grm. gaben 0,437 Platin-Salmiak = 0,0274 N.
4) 0,1945 Grm. gaben 0,2895 $CO_2$ = 0,0789 C und 0,1125 HO = 0,0125 H.

*) Dies. Journ. **99**, 304.

5) 0,352 Grm. gaben (durch Titriren in $SO_3$) 0,0326 N.

6) 0,1935 Grm. gaben 0,294 $CO_2$ = 0,0802 C und 0,112 HO = 0,0124 H.

7) 0,199 Grm. gaben 0,302 $CO_2$ = 0,0823 C und 0,118 HO = 0,0131 H.

8) 0,228 Grm. gaben (durch Titriren in $SO_3$) 0,0222 N.

Als procentische Zusammensetzung ergiebt sich hieraus:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | Mittel sämmtlicher Analysen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C = | 41,2 | 41,1 | — | 40,56 | — | 41,4 | 41,3 | — p.C. | 41,1 p.C. |
| H = | 6,2 | 6,4 | — | 6,40 | — | 6,4 | 6,5 | — „ | 6,3 „ |
| N = | — | — | 9,25 | — | 9,28 | — | — | 9,7 „ | 9,4 „ |
| O = | — | — | — | — | — | — | — | — „ | 43,2 „ |

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich nun die Formel $C_{10}H_9NO_8$ oder $C_5H_9NO_4$; die Formel verlangt

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| C = | 40,8 p.C. | 41,1 p.C. |
| H = | 6,1 „ | 6,3 „ |
| N = | 9,5 „ | 9,4 „ |
| O = | 43,6 „ | 43,2 „ |

Von Salzen habe ich für die Analyse nur das Cu, Ba und Ag-Salz dargestellt, bei der Analyse mich auch mit Bestimmung der metallischen Base begnügt. Die meisten Salze können durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure am besten mit festem, kohlensauren Salz dargestellt werden, da sie meist leicht löslich in Wasser sind, oder durch Neutralisiren mit dem freien Metalloxyd und Eindampfen der Lösung. Die Salze der Alkalien krystallisiren schwer, bilden beim Verdampfen ihrer Lösungen über $SO_3$ zuletzt eine syrupartige Masse, in welcher mit der Zeit kleine Krystalle, bei Ka, wie es scheint, rhombische Prismen mit pyramidalen Endflächen, entstehen; aus alkoholischer Lösung krystallisiren sie bei langsamer Verdunstung in hübschen Nadelbüscheln. Analysen dieser Salze habe ich nicht ausgeführt.

Die Verbindungen mit den alkalischen Erden sind sehr löslich in Wasser und Weingeist, trocknen über $SO_3$ allmählich zum durchsichtigen, farblosen Gummi ein, das nach mehreren Wochen emailartig wird, von vielen feinen Sprüngen durchsetzt.

Das *Ba-Salz*, durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt, so lange sich $CO_2$ entwickelte, und Verdampfen der Flüssigkeit über $SO_3$, in der eben bezeichneten Weise dargestellt, bildete eine solche emailartige Masse, löslich in Wasser, neutral. Zur Analyse wurde im Platintiegel langsam verbrannt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit $SO_3$ gefällt;

0,301 Grm. gaben bei 100° 0,006 Grm. Wasser, 0,157 $BaO,SO_3$ = 0,0924 Ba = 31,4 p.C. der trocknen Substanz.

die Formel $C_{10}H_8BaNO_8$ verlangt 31,9 p.C.

*Glutaminsaures Kupfer* erhält man, wie die gleiche Verbindung der Glycine; man kocht mit Kupferoxydhydrat, filtrirt die tiefblaue Lösung und fällt, da durch Concentriren keine Krystallisation herbei geführt wird, nach dem Erkalten mit Alkohol. Der langsam sich absetzende blaue Niederschlag, unlöslich in Wasser, besteht aus kleinen, unkrystallinischen Knollen, die auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Textur zeigen. Denselben Körper erhält man beim Eindampfen der ursprünglichen wässrigen Lösung bis nahe zur Trockne. Zur Analyse wurde vorsichtig verbrannt und das Kupferoxyd gewogen.

0,203 Grm. lufttrocknes Salz gaben bei 100° 0,041 Wasser und liessen bei der Verbrennung 0,060 Grm. CuO.

Die Verbindung ist hiernach *neutrales glutaminsaures Kupfer, mit* 1 *Mol. Kupferoxydhydrat*, dessen Wasser bei 100° verdunstet, und entspricht der Formel

$C_{10}H_8CuNO_8 + CuO,6HO$ lufttrocken,

$C_{10}H_8CuNO_8,CuO$ bei 100° getrocknet.

Die Berechnung fordert 29,1 p.C. Cu, gefunden sind 29,5 p.C.

*Glutaminsaures Silber* ($C_{10}H_8AgNO_8$) gewann ich durch Kochen der Lösung mit frisch gefälltem, kohlensauren Silber; die kochend filtrirte Lösung trübte sich zwar beim Erkalten, ich dampfte jedoch, da die Menge des Ausgeschiedenen zu gering, im Wasserbade bei Dunkelheit langsam zur Trockne. Das dunkelgrau gefärbte Salz war nur theilweise krystallisirt ohne deutlich erkennbare, regelmässige Ausbildung der einzelnen kleinen Krystalle.

0,2235 Grm. Substanz gaben 0,094 Ag = 42,05 p.C.; die Formel $C_{10}H_8AgNO_8$ verlangt 42,5 p.C.

Der Zusammensetzung dieser Salze gemäss muss man die *Glutaminsäure als einbasisch* bezeichnen.

Bleilösungen bewirken in der Säurelösung selbst bei Zusatz von Ammon keinen Niederschlag, die Bleiverbindung ist sehr löslich in Wasser, das zeigt schon die Gewinnung der Säure.

---

Obwohl nun meine Versuche über verschiedene Zersetzungen der Säure noch nicht weit vorgeschritten sind, so sind doch schon einige Anhaltspunkte für Beurtheilung der Natur der neuen Säure gewonnnen.

Es konnte von vornherin als wahrscheinlich angesehen werden, dass die Säure eine *Aminsäure* sei und sich als erstbekanntes Glied einer neuen Gruppe den Glycinen anschliesse; die (für Aminsäuren) charakteristische Reaction der salpetrigen Säure auf Glutaminsäure lässt die Richtigkeit der Annahme kaum bezweifeln. Leitet man salpetrige Säure in die kalte wässrige Lösung, so entwickeln sich fortdauernd eine Menge Glasbläschen, die nichts anderes als N sein können. Wird nun die Lösung, sobald die Gasentwickelung aufhört, mit viel Aether durchgeschüttelt, so erhält man nach Verdunstung des Aethers einen syrupösen Rückstand von saurer Reaction und Nfrei. Eine wässrige Lösung dieser Substanz wird durch Bleisalze unter Zusatz von Ammon gefällt; Silbersalzlösungen werden, wendet man neutralisirte Lösung der Substanz an, beim Kochen schwarz, in Folge der Reduction von Ag. Den Bleiniederschlag, von welchen ich noch mehr aus der rückständigen, mit Aether geschüttelten Flüssigheit erhielt und der zweifellos Bleioxydhydrat enthält, analysirte ich und erhielt von

0,4865 Grm. 0,0085 Grm. Wasser bei 100° C.

Durch Verbrennung von

0,4865 Grm. 0,130 Grm. $CO_2$ = 0,0354 C und 0,033 HO = 0,0036 H und 0,3975 PbO.

Es besteht hiernach die darin enthaltene organische Substanz = 0,0805 Grm. aus

C = 43,97 p.C.
H = 4,47 „
O = 51,56 „

Die durch salpetrige Säure *erzeugte Säure* würde nach Analogie der Zersetzung anderer Aminsäuren *die Formel haben müssen* $C_{10}H_8O_{10}$ oder $C_5H_8O_5$, und als *zweibasische Säure* der *Aepfelsäure homolog* sein. In der That näherten sich die Resultate der Analyse, die bei so kleiner Menge wohl sehr mangelhaft sind, einem Verhältniss zwischen C, H und O, das dem der obigen Formel nahezu entspricht; man findet $C_{10}H_{6,1}O_{8,7}$, und angenommen, dass die Säure zweibasisch sei, $C_{10}H_{8,1}O_{10,7}$. Sollten die weiteren Untersuchungen die ausgesprochene Vermuthung zur Gewissheit bestätigen, dann würde die Säure vielleicht *Glutansäure* genannt werden können; Glutaminsäure wäre das Amid derselben.

Ich kann nicht unterlassen, noch darauf hinzuweisen, dass mit der Entdeckung der Glutaminsäure ein neuer Beweis für die Selbständigkeit der von mir erhaltenen Proteïnkörper des Weizenklebers, namentlich des Mucedins, das die Säure in so reichlicher Menge liefert, gegeben ist.

Den 31. December 1866.

---

## LVII.

# Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

**H. Ritthausen.**

Aus mehr als einem Grunde erscheint es wünschenswerth, die von mir für die verschiedenen Proteïnkörper des Weizenklebers*) beibehaltenen, älteren Namen theilweise zu modificiren; da die Stoffe, denen sie ursprünglich beigelegt waren, sich als Gemenge erwiesen, so haben die Namen zum Theil auch ihre Bedeutung verloren. So wenig ich nun geneigt bin, die chemische Nomenclatur um einige Namen von Substanzen, deren Reinheit und Individualität zweifelhaft ist

*) Dies. Journ. **85**, 113; **86**, 257; **88**, 141; **91**, 296.

zu bereichern, so glaube ich doch annehmen zu dürfen, dass die Individualität der von mir dargestellten und beschriebenen Körper genügend bewiesen ist.

Die *Pflanzenfibrin* benannte Substanz bezeichne ich mit *Glutenfibrin*; ebenso ändere ich den Namen für Para-Caseïn um in *Glutencaseïn*.

Für Mucin erscheint es mir, da dieser Name gleichzeitig zur Bezeichnung des thierischen Schleims in Gebrauch ist, am geeignetsten, den Namen *Mucedin* einzuführen. Die ältere Substanz Pflanzenschleim, von Taddei Gliadin genannt, ist zwar ebenfalls Gemenge, doch kann der Name für die reine Substanz wohl beibehalten werden, der Kleber besteht hiernach aus Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin und Glutencaseïn.

---

## LVIII.

## Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl.

Die Zersetzung des Bittermandelöls in einer Lösung von wasserhaltigem Aether, welche A. Claus zum Gegenstand der Untersuchung gemacht hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, 92), liefert anscheinend denselben Körper als Hauptproduct, den Church mit dem Namen Dicresol bezeichnet hat. Der Verlauf des Experiments ist folgender:

Wenn das in dem 5—6fachen Volum gewöhnliches Aether gelöste Bittermandelöl mit teigigem Natriumamalgam (etwa 3 Grm. Natrium auf 1 Unze Bittermandelöl) vermischt und unter Abkühlung öfters geschüttelt wird, so erhält man wesentlich zwei Producte: einen in gelbröthlichen Flocken ausgeschiedenen Körper, den man sammt dem Quecksilber aufs Filter bringt, und einen in dem durchlaufenden Aether gelösten. Nebenher bildet sich noch eine Spur eines unbekannten flüchtigen Stoffs von höchst angenehmem Geruch.

Die gelbröthlichen Flocken lösen sich leicht in Wasser und sind das Natronsalz der Benzoësäure, welche abgeschieden alle Eigenschaften der Salylsäure besass; der Vrf. glaubt, dass ein wenig des nachstehend beschriebenen indifferenten

Körpers die Ursache der Maskirung der Eigenschaften jener Säure war.

Das in Aether gelöst gebliebene Zersetzungsproduct erhielt man beim Verdunsten als dickflüssiges Oel von lieblich hyazinthenähnlichem Geruch, welches an der Luft allmählich krystallisirte. Dieser Körper löst sich unter Schmelzung theilweis in heissem Wasser und sondert sich anfangs milchigtrübe, nach längerer Zeit in Krystallen ab, und zwar entweder in dünnen, glänzenden Nadeln oder in schiefen, rhombischen Prismen oder in Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist der liebliche Geruch verschwunden. Aus Alkohol, worin sich der Körper leicht löst, krystallisirt er in atlasglänzenden Blättchen. Die Zusammensetzung der aus wässriger Lösung gewonnenen Krystalle ist $C_{14}H_7O_2$, übereinstimmend mit der von Herrmann erhaltenen.

Der Schmelzpunkt ist niedriger als 100°, während Herrmann 116° und Church 129° C. angeben. Die weiteren Eigenschaften sind: bitterer Geschmack, Indifferenz gegen kochende Kalilauge, Löslichkeit in Salpetersäure und Umwandlung in ein Nitroproduct. Mit ganz concentrirter Schwefelsäure wird er vorübergehend roth, mit weniger concentrirter grün. Er verflüchtigt sich im Exsiccator ein wenig und ebenso bei 100°, stärker erhitzt sublimirt er theilweis in schönen Nadeln, theilweis zersetzt er sich und giebt Geruch von Hyazinthen und Bittermandelöl. Mit Kalk erhitzt giebt er Benzol.

Das homologe Glied aus der Cumylreihe, $C_{16}H_9O_2$, hat der Vf. ebenfalls in atlasglänzenden Nadeln gewonnen, worüber später ein Näheres.

---

## LIX.

## Gebromte Crotonsäure.

Da schon Cahours eine Säure von der Zusammensetzung der einfach gebromten Crotonsäure mit noch 1 Aeq. Brom vereinigt und Kekulé diese durch Natriumamalgam in Buttersäure übergeführt hatte, so vermuthete Dr. Körner

14

## XLII.

# Ueber einige Bestandtheile des Roggensaamens.

Von

**Prof. Dr. H. Ritthausen.**

(Fortsetzung aus Bd. **99**, p. 439—454 dies. Journ.)

Neben den Proteïnkörpern, welche ich aus dem Roggen darstellte und über deren Eigenschaften, Zusammensetzung ich am a. a. O. berichtete, wurden noch mehrere andere Substanzen gewonnen, deren Eigenschaften, Vorkommen im Roggen etc. genügendes Interesse darbieten, um folgende Notizen darüber zu veröffentlichen.

### 1) In Weingeist lösliches Gummi.

Dasselbe ist in allen wässerigen und den weingeistigen Lösungen enthalten, die man bei Behandlung von Roggenmehl oder feinem Schrot mit Weingeist bis zu etwa 50 p.C. Tr. (0,930 spec. Gew.) in der Kälte oder Wärme erhält. Diese stets braungelb gefärbten Lösungen erscheinen bei einiger Concentration und in der Kälte dickflüssig oder schleimigflüssig, sind schwierig zu filtriren und fliessen auch ziemlich träg im Heber ab. Setzt man, nachdem sie durch Decantiren nach längerem Stehen vollständig klar geworden sind und die klare Flüssigkeit mit dem Heber abgehoben ist, viel starken Weingeist hinzu, so bildet sich ein langfadiges, voluminöses und farbloses Gerinnsel, das sich beim Umrühren theils um den Glasstab wickelt, theils unter völliger Klärung der Flüssigkeit rasch zu Boden setzt. Wäscht man die Fällung, ist die bräunliche Flüssigkeit abgegossen, einigemal durch Decantiren mit starkem Weingeist aus, entwässert zuletzt mit Alkohol und trocknet, nachdem die Masse im leinenen Filter gesammelt und ausgepresst worden ist, in der Leere über Schwefelsäure, so erhält man eine *vollkommen farblose, voluminöse* und *lockere Substanz.*

Bei Prüfung derselben auf N wurden nur sehr unbedeutende Mengen $NH_3$ erhalten (in Folge einer unerheblichen

Beimischung einer Proteïnsubstanz). Die C- und H-Bestimmung ergab nach dem Trocknen bei 110° C. die folgenden Resultate:

0,295 Grm. gaben 0,011 Grm. Asche (als Rückstand im Platinschiffchen).

0,295 Grm. gaben 0,463 $CO_2$ und 0,16 Wasser = 0,1263 C und 0,0177 H.

Unter Abzug der Asche berechnet sich die Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| C | 44,4 |
| H | 6,23 |
| O | 49,37 |

welche sehr genau der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht.

Das so getrocknete Gummi löst sich fein gepulvert langsam in Wasser, bildet aber selbst bei Anwendung grösserer Mengen Wasser, z. B. 1 Th. Substanz mit 25—30 Th. Wasser, eine nicht ganz klare dickflüssige Lösung, die nur träge aus dem Glase fliesst und schwierig filtrirt. Wässeriger Weingeist löst auch nach längerer Zeit nicht ganz vollständig wieder auf, erzeugt aber auch, wenn nicht sehr viel mehr als die etwa 30—40fache Menge angewandt wird, eine sehr schleimige, schwer filtrirende Lösung. Beim Verdunsten der wässerigen oder weingeistigen Lösung bleibt ein klarer, durchsichtiger, dem arabischen Gummi ähnlicher, wenig gelb gefärbter Rückstand, welcher sich wie die ursprüngliche Substanz verhält.

Kupfervitriol und Kali geben in den Lösungen einen sehr voluminösen schleimigen Niederschlag von hellblauer Farbe, unlöslich in überschüssigem Kali und unveränderlich in der Hitze. Bleiessig, Bleizucker und salpetersaures Quecksilberoxydul fällen nicht.

Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen die Substanz nur theilweise auf; sie ballt sich beim Kochen zu durchscheinenden, meist etwas gelblich gefärbten Klümpchen (in grösseren Stückchen angewandt, gequollnem Kirschgummi ähnlich) zusammen.

Die wässerige und weingeistige Lösung zeigten keine Einwirkung auf polarisirtes Licht; da concentrirtere Lösun-

gen nicht durchsichtig genug sind, konnten freilich nur verdünnte für diese Prüfung benutzt werden.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man stark rechts drehenden, schwer krystallisirenden Zucker (Dextrose). 1 Grm. Substanz gab mit 100 C.C. verdünnter Säure (1 : 20) erst 4 Stunden im Wasserbade, dann 4 Stunden hindurch unter oftmaliger Erneuerung des verdunsteten Wassers gekocht 0,82 Grm. Zucker (mit Fehling'scher Cu-lösung bestimmt); nach nur 3stündigem Kochen mit stärker verdünnter Säure erhielt ich von 1 Grm. nur 0,45 Grm. Zucker. Die so gewonnene Zuckerlösung zeigte, mit Kreide neutralisirt, Gyps durch Alkohol ausgefällt, dann verdampft, in Wasser gelöst und durch Kohle völlig entfärbt, im Polarimeter starke Ablenkung nach Rechts; nachdem ich dieselbe wieder zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft hatte, bildete sich bei wochenlangem Stehen eine Anzahl kleiner Krystalle ohne bestimmt erkennbare Form.

Die angegebenen Eigenschaften des Gummi erweisen eine so grosse Aehnlichkeit mit den als *Pflanzenschleim* bezeichneten Stoffen, dass man es ebensowohl als *Pflanzenschleim* bezeichnen könnte. Dasselbe ist fertig gebildet im Roggensaamen vorhanden, ertheilt dem aus Roggenmehl bereiteten Teige die eigenthümliche Schlüpfrigkeit, die man an diesem beobachtet und trägt wohl nicht unwesentlich zur Verstärkung der bekannten Klebkraft des aus Roggenmehl dargestellten Kleisters bei.

Man gewinnt den Körper am einfachsten und nahezu rein auf die Weise, dass man Roggenmehl mit so viel 50procentigem Weingeist mischt, dass letzterer das Mehl noch 4 bis 5 Zoll hoch bedeckt, dann in den ersten 24 Stunden häufig kräftig durchschüttelt, hiernach durch Decantiren klärt. Die *völlig klare*, mit dem Heber abgezogene Lösung wird mit viel starkem Alkohol vermischt und durch diesen gefällt.

Es zeigt diess Gummi, das man *Schleimgummi* nennen könnte, nur wenig Aehnlichkeit mit dem Körper, welchen v. Bibra*) als Roggengummi beschrieben hat. Dieses ist

*) v. Bibra, die Getreidearten und das Brot, p. 292.

unlöslich in Weingeist, rothbraun gefärbt und wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung oder nach wiederholtem Auflösen unlöslich in Wasser; neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd geben in der wässerigen Lösung starke Niederschläge. Ich habe diese Angaben von v. Bibra nicht näher untersucht; da aber das Gummi aus dem wässerigen Extract des Roggenmehls erhalten wurde, so musste es auch die von mir dargestellte farblose Substanz enthalten. Daher bin ich fast geneigt zu glauben, dass das v. Bibra'sche Roggengummi keine reine Substanz ist, sondern ein Gemenge von Schleimgummi mit einem stark gefärbten stickstoffhaltigen Körper.

---

### 2) Cholesterin und Palmitinsäure im Fette des Roggens.

Das Gemenge von Fetten, welches man aus ätherischen oder in der Wärme dargestellten alkoholischen Extracten des Roggens erhält, ist tief braunroth gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur sehr dickflüssig und sondert bei längerem Stehen eine gewisse Menge fester Fette ab. Vermischt man dasselbe darnach wieder mit wenig Aether, so wird das Oleïn so dünnflüssig, dass man den grössten Theil desselben auch bei niedriger Temperatur durch Filtriren von den festen Ausscheidungen trennen kann. Den Filterinhalt presste ich darnach zwischen Papier stark aus und behandelte ihn dann mit warmem Alkohol, welcher, sofern ätherische Lösung des Roggens angewendet war, einen sehr schwer löslichen farblosen Rückstand liess. Ich kochte diesen mit 25procentiger Natronlauge, wusch die grösstentheils nicht verseifte, in der Hitze geschmolzene Masse mit warmem Wasser und löste dann in Aether.

Aus der ätherischen Lösung krystallisirten nun während der Erkaltung grosse glänzende durchsichtige Blätter.

Die so möglichst rein dargestellte Substanz färbt sich mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt *schön blau* (Reaction von Schiff); mit Salpetersäure vorsichtig eingetrocknet unter Zufügung von Ammoniak *hochroth;* mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben und Chloroform hinzu-

gefügt erhält man nach einiger Zeit eine *schön blaue* bis violette Lösung.

Nach diesen Reactionen ist die Substanz *Cholesterin*, das ich schon früher auch im Weizen aufgefunden habe *).

Die in warmem Alkohol gelösten festen Fette wurden nach Verdampfung des Alkohols mit Natronlauge verseift, die Seifenlösung mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether behandelt, so lange noch ölsaures Blei sich löste, das rückständige Bleisalz dann mit Salzsäure zersetzt. Aus der alkoholischen Lösung der freien Säuren wurden durch alkoholische Lösung von essigsaurem Blei zwei Fällungen dargestellt, die bei der Analyse folgende Resultate gaben:

1. Fällung.

0,4595 Substanz gaben 0,9035 $\mathrm{CO_2}$ und 0,3454 Wasser = 0,2464 C und 0,0384 H.

2. Fällung.

0,3775 Substanz gaben 0,7405 $\mathrm{CO_2}$ und 0,291 Wasser = 0,202 C und 0,032 H.

Es enthalten die Niederschläge:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C | 53,62 | 53,51 |
| H | 8,36 | 8,47 |

welche Zahlen verglichen mit der Zusammensetzung des *palmitinsauren* Bleis ($\mathrm{C_{16}H_3PbO_2}$), C = 53,26 p.C.; H = 8,64 p.C., wohl keinen Zweifel darüber lassen, dass die zur Untersuchung verwendete Fettsäure aus Roggen fast *reine Palmitinsäure* war. Eine Differenz in den gefundenen und den aus der Formel berechneten Zahlen erklärt sich durch einen geringen Gehalt an Oelsäure, was durch die Schmelzpunkte der aus den Niederschlägen wieder abgeschiedenen Säuren bestätigt wird. Die Säure aus I. schmolz bei 56,8° C., aus II. bei 59,5°.

Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass in dem zur Darstellung benutzten Roggen *kein Stearin* und *keine Stearinsäure* enthalten sein konnte.

Es scheint indessen *Palmitin* nicht das einzige feste Fett

*) Dies. Journ. 88, 451.

des Roggens zu sein; die von Palmitin und Cholesterin abfiltrirte Fettmasse setzte bei längerem Stehen unter langsamer Verdunstung der geringen Menge hinzugefügten Aethers eine voluminöse, beinahe gallertartige Substanz ab, wahrscheinlich die Verbindung eines niederen Gliedes der Reihe der festen Fettsäuren. Leider wurde die Untersuchung durch einen Unfall, bei welchem auch die gesammte Menge des dunkelbraunen öligen Fettes (etwa 5 Loth) verloren ging, vereitelt.

Die Ausbeute an Palmitin und Cholesterin war sehr gering, so dass der Gehalt von diesen Fettkörpern im Roggen als sehr gering angesehen werden muss.

Uebrigens kann ich bestätigen, was schon v. Bibra bezüglich des Roggenfettes bemerkt, dass dasselbe in reinem Zustande und frisch den eigenthümlichen Geruch bietet, den man bei Getreide oder frischem Mehlteig wahrnimmt. Verseift man das Fettgemenge, so tritt ein sehr starker, angenehm gewürziger Geruch auf, und in der verdünnten Seifenlösung steigen langsam farblose Oeltropfen an die Oberfläche, von welcher Natur diese sind, habe ich aus dem eben angeführten Grunde nicht untersuchen können.

---

### 3) Buttersäuregährung des Roggenmehls.

Roggenmehl war bei Sommertemperatur mit viel Wasser, das $^1/_{10}$ p.C. Kalihydrat gelöst enthielt, vermischt worden. Die Mischung blieb statt einiger Stunden einen Tag stehen, und ich fand sie dennoch in voller lebhafter Gährung. Die Flüssigkeit reagirte stark sauer; nachdem sie mit Kali wieder alkalisch gemacht war, hielt die Gährung noch bis zum 4. Tage an, zeigte sich dann aber als beendet. Man nahm nun die über dem Mehl stehende Flüssigkeit mit dem Heber ab, dampfte bis zu geringem Volumen ein und destillirte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so dass die zuerst und die zuletzt übergehende Flüssigkeit für sich gesammelt wurde. Die stark sauren Destillate hatten den Geruch reiner Buttersäure; sie wurden mit Kali neutralisirt, durch Eindampfen concentrirt und dann mit Silberlösung gefällt. Die erhaltenen weissen käsigen Niederschläge löste man, nach-

dem sie auf dem Filter gesammelt waren, in wenig kochendem Wasser wieder auf und liess krystallisiren.

Die Silbersalze aus dem 1. und 2. Destillat gaben nun getrocknet:

| I. Destillat. | II. Destillat. |
|---|---|
| Ag = 56,2 p.C. | Ag = 55,4 p.C. |
| 0,729 Substanz gab Ag 0,410. | 0,675 Substanz gab Ag 0,3745. |

Da buttersaures Silber ($C_4H_7AgO_2$) 55,4 p.C. Ag enthält so folgt, dass sich bei der erwähnten Gährung des Roggenmehls in alkalischer Flüssigkeit fast ausschliesslich *Buttersäure* und eine nur sehr geringe Menge einer anderen Säure gebildet hat.

Es ist wahrscheinlich, dass im Mehle vorhandener Zucker — dessen Anwesenheit freilich vielfach bestritten wird — diese bei der Temperatur von 18—20° C. verhältnissmässig rasch eingetretene Gährung begünstigt hat.

---

## LVI.

## Chemische Notizen.

Von

**Prof. Dr. Ritthausen.**

### 1) Dolomitreicher Mergel.

Bei Untersuchung verschiedener Mergel aus Waldau (2 Meilen östlich von Königsberg i. Pr.) und dessen Umgegend ergab sich ein so hoher Gehalt an kohlensaurer Magnesia, dass auf eine beträchtliche Beimischung von Dolomit geschlossen werden musste, die auch schon durch das Verhalten der Erden gegen kalte Salzsäure, welche bald nach erfolgter Auflösung des kohlensauren Kalks eine lange Zeit noch fortdauernde schwache Kohlensäureentwicklung veranlasste, angezeigt wurde. Man wusch nun die aus den gepulverten Erden abgesiebten Steine völlig rein von anhängender Erde und trocknete dann; es liessen sich so leicht eine Menge Dolomittrümmer herauslesen, leicht kenntlich an ihrer krystallinischen

Beschaffenheit, ihrer Farbe und Härte, sowie an dem Verhalten gegen Salzsäure in der Kälte und Wärme. In einer in einem Wiesengrunde bei Waldau geöffneten Mergelgrube sammelte ich in kurzer Zeit eine beträchtliche Anzahl grösserer Fragmente.

Die Analyse einiger Stücke von verschiedenen Fundorten ergab nachstehende Resultate

1) Dolomit aus thonigem Mergel von Liska-Schaaken; 2) gelblich-grauer Dolomit und 3) röthlicher, thonreicher Dolomit von Poduren.

| | In 100 Th. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | |
| ĊaC̈ . . . . | 56,2 | 49,8 | 44,6 | p.C. |
| ṀgC̈ . . . . | 42,7 | 44,8 | 35,8 | „ |
| Thon und Quarz | — | 4,9 | 17,4 | „ |
| F̈e und Äl . . | Spur | geringe Menge | 2,6 | „ |

Die abgesiebten feinen Erden 1) von Liska-Schaaken, 2) und 3) von Poduren, 4) von Waldau und 5) von Wargienen enthielten

| | In 100 Th. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | |
| ĊaC̈ | 11,15 | 13,04 | 13,7 | 12,8 | 28,8 | p.C. |
| ṀgC̈ | 3,99 | 3,00 | 3,3 | 2,8 | 3,99 | „ |

Viele der ausgesuchten Dolomitfragmente zeigen noch ziemlich scharfe Kanten und Ecken, die Bruchflächen erscheinen zumeist noch sehr frisch, Dichte und Härte scheinen sich unverändert erhalten zu haben. Nur der röthliche, thonreiche Dolomit von Poduren liess in seinen matten Bruchflächen und der geringen Härte einen vorgeschrittenen Grad der Verwitterung erkennen.

Die Ausdehnung dieses Mergellagers, das in wechselnder Tiefe, an einigen Orten jedoch schon wenige Fuss unter der Oberfläche angetroffen wird, scheint nicht unbedeutend zu sein, da nach der Lage der genannten Orte angenommen werden kann, dass es sich ohne Unterbrechung von den Ufern des Pregel (Waldau) nördlich bis zu den Ufern des kurischen Haffs (Liska-Schaaken) und der Ostsee erstreckt.

## 2) Lithionhaltiger Mergel und Boden in Ostpreussen.

Bunsen und Kirchhoff*) bemerken über die Verbreitung des Lithion in Pflanzenaschen: „Alle von uns untersuchten odenwälder Aschen aus Hölzern, welche auf Granitboden wachsen, sowie russische und andere käufliche Potaschen enthalten Lithion. Selbst in den Aschen des Tabaks, der Weinblätter, des Rebholzes und der Weinbeeren, sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der Rheinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischen Boden gezogen worden, fehlt das Lithion eben so wenig, als in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden."

Bekannt sind ferner die Vegetationsversuche vom Fürsten zu Salm-Horstmar**), durch die dargethan zu werden scheint, dass Lithion (und Fluorkalium) zur Fruchtbildung der Gerste nothwendig seien.

Muss aus diesen Thatsachen auch auf eine allgemeine Verbreitung des Lithion in den cultivirten Böden geschlossen werden, so liegen doch noch wenig Angaben über den Gehalt derselben an diesen Körpern vor. Angaben über das Vorkommen in Böden des norddeutschen Flachlandes sind mir überhaupt nicht bekannt.

Ein sogenannter Mergel aus Weitzdorf in Ostpreussen erregte durch seine Zusammensetzung, insbesondere durch seinen Gehalt an Lithion, das mit dem Spectralapparat so leicht nachzuweisen ist, einiges Interesse; ebenso gaben Proben des über dem Mergel lagernden Culturbodens, auf welchem nach Angabe des Einsenders der Mergel ohne Wirkung geblieben war, bei der Prüfung auf Lithion eine gleich schöne und ausgezeichnete Reaction. In jedem Falle genügten geringe Mengen der Erden, um von dem Rückstande aus der salzsauren Lösung, welche Magnesia, Lithion und Alkalien (nach Abscheidung aller übrigen Körper) enthält, ein schönes

*) Analyse durch Spectralbeobachtungen, von G. Kirchhoff und R. Bunsen, Pogg. Ann. **110**, 171—172.

**) Dies. Journ. **84**, 140—145.

langdauerndes Lithiumspectrum (neben denen von Kali und Natron) in dem Aufleuchten der Linie Li $\alpha$ zu erhalten.

Ich habe von dem Mergel die wichtigsten Bestandtheile, darunter auch das Lithium, quantitativ bestimmt. Zur Bestimmung des letzteren wurden 5 Grm. lufttrockener Substanz in einer grösseren Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure bei vierstündigem Erhitzen bis zur fast vollständigen Verdampfung des überschüssigen Hydrats aufgeschlossen. Aus dieser in bekannter Weise weiter behandelten Masse ergaben sich 0,204 KCl, NaCl, LiCl, welche, 8 Tage mit einer Mischung von Aether und Alkohol unter häufigem Umschütteln digerirt, 0,191 KCl, und NaCl — 0,013 LiCl enthielten. Die Kalibestimmung (mit $PtCl_2$) ergab 0,175 KCl, wonach die Menge des NaCl 0,016 betrug.

Die Analyse ergiebt nun die Zusammensetzung:

| | für 100 lufttrockne Substanz | | |
|---|---|---|---|
| Quarz-Sand | 18,80 | p.C. | |
| Thon . . | 38,02 | „ | |
| $\ddot{S}i$ . . . . | 8,16 | „ | |
| $\ddot{F}e$ . . . | 5,60 | „ | |
| $\ddot{A}l$ . . . | 3,20 | „ | |
| $\dot{M}g$ . . . | 2,48 | „ | 97,332 |
| $\dot{C}a$ . . . | 10,41 | „ | |
| $\dot{K}$ . . . . | 2,10 | „ | |
| $\dot{N}a$ . . . | 0,17 | „ | |
| $\dot{L}i$ . . . . | 0,092 | „ | |
| $\ddot{C}$ . . . . | 8,30 | „ | |

wobei die dem Thon zugehörige Menge Alkali nicht in Abzug gebracht ist, da sie nicht besonders bestimmt wurde. Es muss auch bemerkt werden, dass das in Aether und Alkohol gelöste LiCl noch nicht ganz rein war, da neben der Linie Li$\alpha$ noch die Linie Ka$\alpha$ und die Natriumlinie, diese jedoch sehr schwach, gesehen werden konnte.

Der über dem Mergel liegende Boden enthält, nach der qualitativen Li-Reaction im Spectralapparat im Vergleich zu der vom Mergel, sicher nicht weniger Lithion, als dieser. In der Asche von Hafer, der auf diesem Boden gewachsen sein sollte, konnte ich, obwohl die Asche von 100 Grm. Hafer zur Prüfung verwandt wurde, keine Spur von Lithion auffinden.

Eine Untersuchung der noch erkennbaren und nicht völlig

verwitterten mineralogischen Bestandtheile führte nur zu der Vermuthung, dass der Gehalt an Lithion vom Glimmer abzuleiten sei.

---

### 3) Bildung von Vivianit im Grunde einer Düngergrube.

Beim Ausgraben des Grundes der Düngergrube auf der Domäne Waldau bis zu 4 Fuss Tiefe wurde noch aus dieser Tiefe eine Erdmasse ausgeworfen, die anfangs farblos, sich nach einiger Zeit auf den Bruchflächen der einzelnen Stücke lebhaft blau gefärbt zeigte. Durch diese Reaction war ein Gehalt an *phosphorsaurem Eisenoxydul* angezeigt, der ursprünglich wohl nicht vorhanden gewesen, sondern durch Infiltration von Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthaltenden Wässern, von Düngerjauche, deren Phosphorsäure sich mit dem Eisenoxydul des Bodens verband, herbeigeführt ist. Man fand das Salz so in dem Boden vertheilt, und meist so innig mit diesem gemischt — nur einzelne kleine Höhlungen enthielten, wie es schien, geringe Mengen reiner Substanz in Form kleiner Krystalle — dass unter den vorliegenden Verhältnissen eine andere Deutung des Vorkommens und der Bildung nicht zulässig erscheinen kann.

Ich liess von Hrn. Nitschmann eine Analyse der Erde, wobei insbesondere auf eine möglichst genaue Bestimmung der Phosphorsäure, die aus der Ammoniakfällung der Salzsäurelösung in bekannter Weise mit molybdänsäurem Ammoniak abgeschieden wurde, Bedacht genommen ist, ausführen. Die Resultate sind folgende:

| | In 100 Th. | | |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . | 2,12 | p.C. | |
| Organische Stoffe | 2,25 | „ | |
| Thon und Sand . | 88,80 | „ | |
| $\ddot{S}i$ . . . . . | 1,92 | „ | |
| $\ddot{F}e$ . . . . . | 2,04 | „ | In ClHl löslich. |
| $\ddot{A}l$ . . . . . | 1,21 | „ | |
| $\dot{C}a$ . . . . . | 0,17 | „ | |
| $\dot{M}g$ . . . . . | 0,58 | „ | |
| $\dot{K}$ . . . . . | 0,64 | „ | |
| $\dot{N}a$ . . . . . | 0,06 | „ | |
| $\ddot{P}$ . . . . . | 0,48 | „ | |

Da die ursprüngliche Zusammensetzung dieser Erde nicht bekannt ist, so lässt sich nur durch Vergleichung mit dem $PO_5$-gehalt anderer Erden, der in fruchtreichem Ackerboden selten mehr als 0,2 p.C., in Thon und Lehm meist weniger als 0,1 p.C. trägt, folgern, dass der grössere Theil der gefundenen Phosphorsäure als aus dem Dünger infiltrirt und absorbirt zu betrachten ist.

Es lässt sich nun, wenn man will, leicht berechnen, indem $^3/_4$ der gefundenen $PO_5$menge, 0,36 p.C., als absorbirt angesehen wird, welchen Verlust an Phosphorsäure der Dünger durch Auswaschung und Eindringen der Salzlösungen in den Boden im Laufe der Jahre erlitten hat; derselbe beträgt für 5000 Quadratfuss Fläche bei 4 Fuss Tiefe und etwa 25,000 Centner Erde, 90 Centner Phosphorsäure, die einen Werth von mindestens 900 - 1000 Thaler repräsentiren.

---

## 4) Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde.

Blasensteine von Pflanzenfressern, die vorwiegend aus Kieselerde bestehen, sind schon mehrfach beobachtet worden *). Unter mehreren mir zur Untersuchung übersandten Blasensteinen von Ochsen, die in grösserer Anzahl fast gleichzeitig am Stein erkrankten und meist starben, fand sich einer, als dessen Hauptbestandtheil *Kieselerde* durch einige Reactionen leicht erkannt wurde.

Der Stein hat eine von der Form der Maulbeersteine ganz abweichende Form, ist cylindrisch, mit zahlreichen Höckern bedeckt, die namentlich an beiden Enden angehäuft, diese kranzförmig umgeben; er ist von Farbe grauweiss, besitzt eine grosse Härte und zeigt an Bruchflächen sehr deutlich Bildung in dünnen Schichten. Das Gewicht beträgt 0,287 Grm. Beim Glühen der Substanz tritt nur geringe, schnell verschwindende Schwärzung ein, so dass nur wenig organische Substanz beigemengt sein kann; die geglühte weisse Masse löst sich nicht in concentrirter Salzsäure und giebt, als Pulver in die Phos-

*) Harnröhrensteine von Schaafen bestanden nach Professor Dr. Liebner (Chem. Centralbl. 1866, p. 415) aus 11,03 organischer Substanz, 71,05 Si, 6,24 S, 11,62 Ca, Spuren von Mg.

phorsalzperle gebracht, das bekannte Kieselskelett, mit kohlensaurem Natron eine nur sehr wenig trübe Schmelze, die sich leicht in Wasser löst. In der Salzsäurelösung fanden sich nur Spuren von Kalk und Schwefelsäure.

Der Harn der Pflanzenfresser enthält immer verhältnissmässig bedeutende Mengen Kieselerde, vielleicht in Form von kieselsaurem Kali; beim Eindampfen des Harns oder bei Fäulniss wird das Salz zersetzt und Kieselerde abgeschieden. Ich erhielt während des Eindampfens von 40 Pfd. klarem Kuhharn eine schlammige, voluminöse Masse, die sich auf der verdampfenden Flüssigkeit nach und nach ansammelte und abgeschöpft wurde, im Gewicht, trocken, von etwa 15 Grm. Bei Prüfung derselben auf ihre Bestandtheile fand man einen *beträchtlichen Gehalt an Kieselerde*; nach zwei ausgeführten Bestimmungen in der *ausgeglühten Schaummasse*: 20,8 u. 21,2 p.C. neben 35,3 p.C. meist kohlensaurem Kalk und 1,8 p.C. Mg.

---

## 5) Soda als sogenannter Mauersalpeter.

In einem feuchten, dem Licht wenig zugänglichen Vorrathsraume, dessen Wände mit Cement abgeputzt waren, zeigte sich massenhaft eine Auswitterung in grossen, fast wolligen Flocken, aus langen, vielfach gekrümmten und in einander verfilzten Nadeln gebildet.

Bei der Analyse von frisch abgewogener Substanz, von Hrn. Olszewsky ausgeführt, erhielt man

| | In 100 Th. | |
|---|---|---|
| Ṅa . . . . . | 20,29 | 34,04 |
| C̈*) . . . . . | 13,75 | |
| Wasser . . . . | 60,61 | |
| Unlöslich in Wasser | 5,05 | (kohlensaurer Kalk und Sand von etwas beigemengtem Putz) |

Das Verhältniss von ṄaC̈ zu HO ist 0,64 : 6,73 oder = 1 : 10,5, wonach dem Auswitterungsproduct die Formel der krystallisirten Soda ṄaC̈ + 10HO zukommt.

---

*) C̈ aus der wässerigen Lösung mit CaCl gefällt und im Niederschlage volumetrisch bestimmt.

### 6) Portland-Cement von Powunden.

Schon seit mehreren Jahren wird in Powunden bei Elbing (Westpreussen) aus Mergeln ein Cement dargestellt, dem man nachrühmt, dass er sich bei der Anwendung als vortrefflich bewährt habe.

Ich liess eine Probe desselben, von einer grösseren Sendung frisch dargestellten Products genommen, von Hrn. Olszewsky analysiren, der folgende Zusammensetzung fand:

| | In 100 Th. | |
|---|---|---|
| Ċa . . . . | 57,72 p.C. | |
| Ṁg . . . . | 1,08 „ | |
| M̈n, F̈e und Äl | 14,01 „ | |
| S̈i . . . . . | 22,70 „ | |
| S̈ . . . . . | 0,83 „ | |
| Sand . . . . | 1,86 „ | |
| Alkalien . . | 1,80 „ | (durch Differenz) |
| | 100,00 p.C. | |

Bei Behandlung mit ClH entwickelt sich in Folge des Gehalts an M̈n beträchtlich Cl. — Es stimmt diese Zusammensetzung mit der anderer guter Portlandcemente überein.

---

### 7) Reaction auf Proteïnstoffe.

Bei der Untersuchung der Proteïnstoffe des Weizenklebers, des Roggens und des Pflanzencaseïns — welche letztere demnächst veröffentlicht werden wird — bediente ich mich vielfach und mit grossem Nutzen der Reaction*), welche Kupferoxydlösung und Kali in Auflösungen der Proteïnkörper hervorbringt. Obwohl die Reaction allgemein bekannt und z. B. in Hoppe-Seyler's Handbuch der physiologischen und pathologischen chemischen Analyse, p. 137, unter den Proteïnreactionen mit aufgeführt ist, sind doch vielleicht folgende Bemerkungen (ausser denen, die ich schon früher mittheilte**) nicht ganz überflüssig.

Zur Auflösung der in Wasser für sich nicht löslichen

*) Dieselbe ist, so viel mir bekannt, zuerst von Humbert angegeben worden.

**) Dies. Journ. **85**, 208 u. **99**, 449

Substanzen sind für diese Reaction am meisten Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure, dann sehr verdünnte Kali- und Natronlauge geeignet. Man versetzt eine kleine Menge der Lösung mit 1—2 Tropfen oder auch entsprechend weniger gesättigter Kupfersolution, wornach bei alkalischer Flüssigkeit die Reaction sofort eintritt, da sich der anfänglich gebildete Niederschlag beim Umschütteln meist vollständig mit schön violetter Farbe löst, bei saurer Flüssigkeit, nachdem man mit K oder Na alkalisch gemacht hat. Ist Kupfersalz überschüssig angewendet worden, so verdeckt wohl der blaue Niederschlag anfangs die Färbung der Flüssigkeit, sie tritt aber nach kurzem Stehen deutlich hervor. Die Reaction geht bei *gewöhnlicher Temperatur* vor sich und kann das Erhitzen der Probe, das ich anfänglich für nöthig hielt, ganz entbehrt werden.

Die Farbe der Lösung ist bei Reinheit der Proteïnsubstanz *violett*, dagegen bei Anwesenheit von löslichen Kohlenhydraten, insbesondere Zucker und Dextrin, oder von Säuren, die in alkalischer Lösung lösliche Kupferverbindungen bilden, bläulich und um so tiefer blau, je mehr von den getrennten Materien noch zugegen ist. Dieses Verhalten giebt ein sehr gutes und brauchbares Mittel zur Erkennung der grösseren oder geringeren Reinheit namentlich von Pflanzenproteïnstoffen ab.

In der Empfindlichkeit wird die Probe von der Reaction mit dem Millon'schen Reagens wohl etwas übertroffen; doch kann man 1—2 Mgrm. Substanz bei nicht zu starker Verdünnung der Lösung vollkommen sicher erkennen und nachweisen.

## LVII.

## Notizen.

### 1) Partzit, ein neues Mineral.

Mit diesem Namen belegt Alb. Arents (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 129, p. 362) ein Mineral, welches zuerst von Dr. Partz als ein Silbererz bezeichnet und 1865 in den Blind Spring Gebirgen, Grfsch. Mono, Californien, gefunden wurde.

Bisher ist es nur im amorphen glanzlosen Zustande mit muschligem — ebenen Bruch, gelblich grün — schwärzlich grün, gefunden worden. Die helleren Parthien enthalten das weisse Silber. Silbergehalt schwankt zwischen 4 und 12 p.C.

Spec. Gew. 3,8. Härte = 3,4. Schmilzt auf Platinblech schwer zu schwarzer Schlacke, auf Kohle giebt es einen Regulus, der reinem Antimon gleicht. Säuren lösen Kupfer, Silber, Blei und hinterlassen Antimonoxyd.

| Zusammensetzung | | Atomverhältniss |
|---|---|---|
| $SbO_3$ | 47,65 | 1 |
| CuO | 32,11 | 3 |
| AgO | 6,12 | |
| PbO | 2,01 | |
| FeO | 2,33 | |
| HO | 8,29 | 3 |

Arsen war nur in geringen Spuren anwesend.

Der Partzit findet sich in unregelmässigen knotenförmigen Ablagerungen in Gängen von 9 Zoll bis 8 Fuss Mächtigkeit, begleitet von silberhaltigem Bleiglanz. Er ist Gegenstand ausgedehnter bergmännischer Gewinnung.

---

### 2) Einige neue synthetische Kohlenwasserstoffe.

C. Bigot und R. Fittig theilen darüber folgendes mit:

Das *Amylbenzol,* dessen Bereitung und Eigenschaft Tollens und Fittig früher beschrieben haben, besitzt 193° Siedepunkt (nicht 195°) und liefert selbst nur mit 2 Mol. Brom einen Krystallbrei, der aus $C_{11}H_{13}Br_3$ besteht. Die Verbindung, *Tribromamylbenzol,* bildet farblose seideglänzende Na-